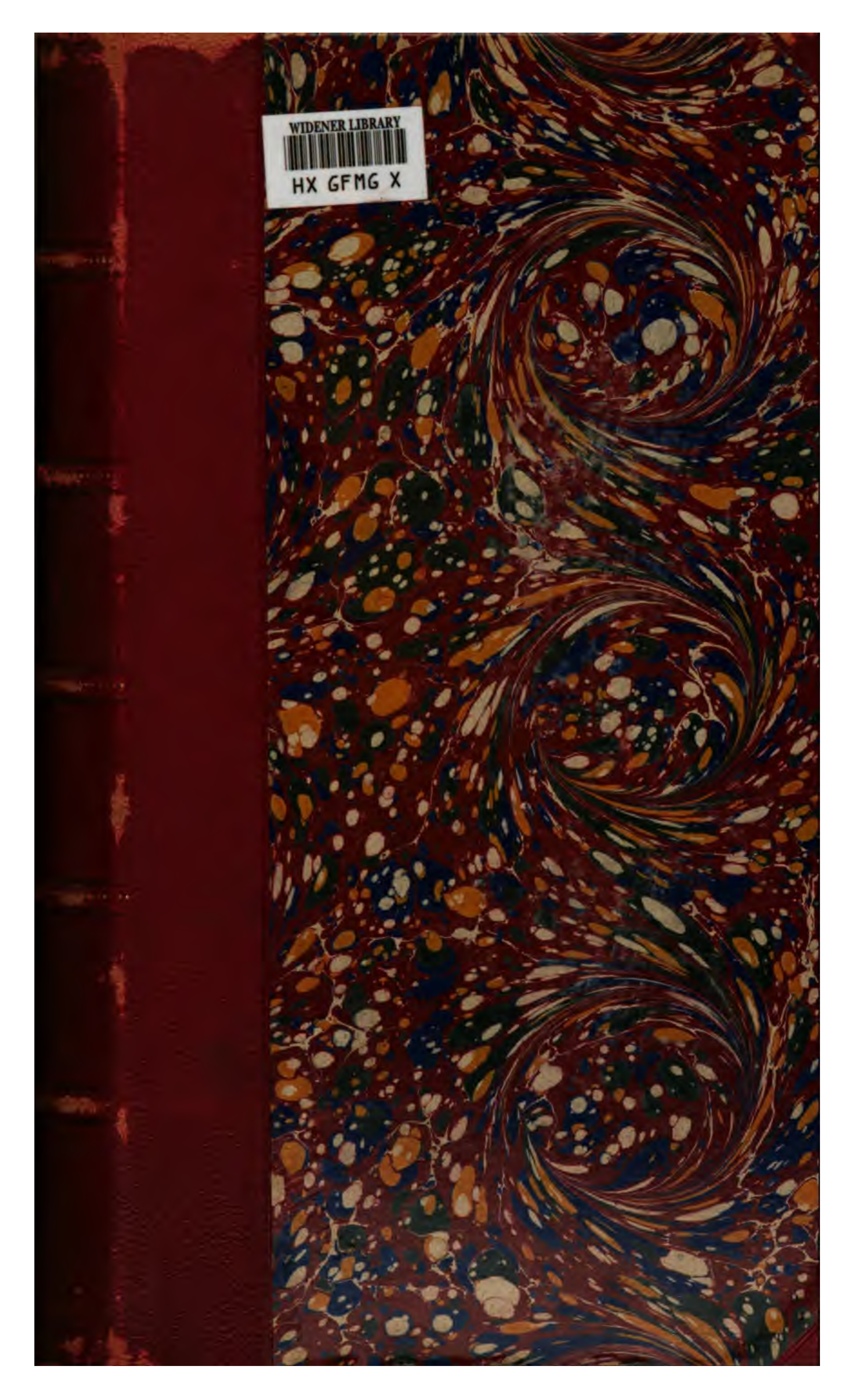
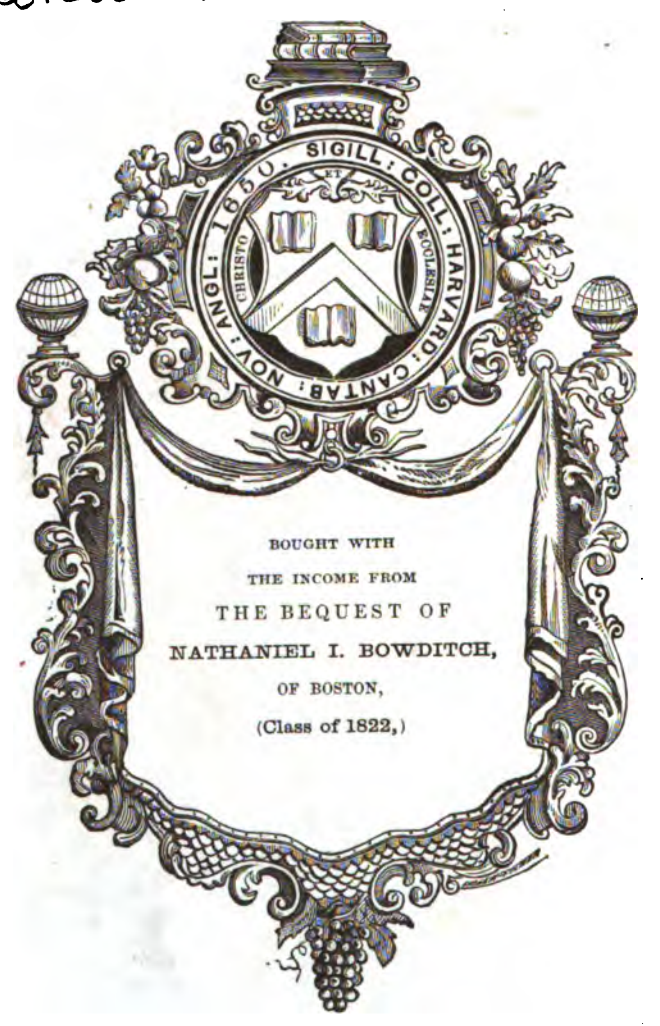
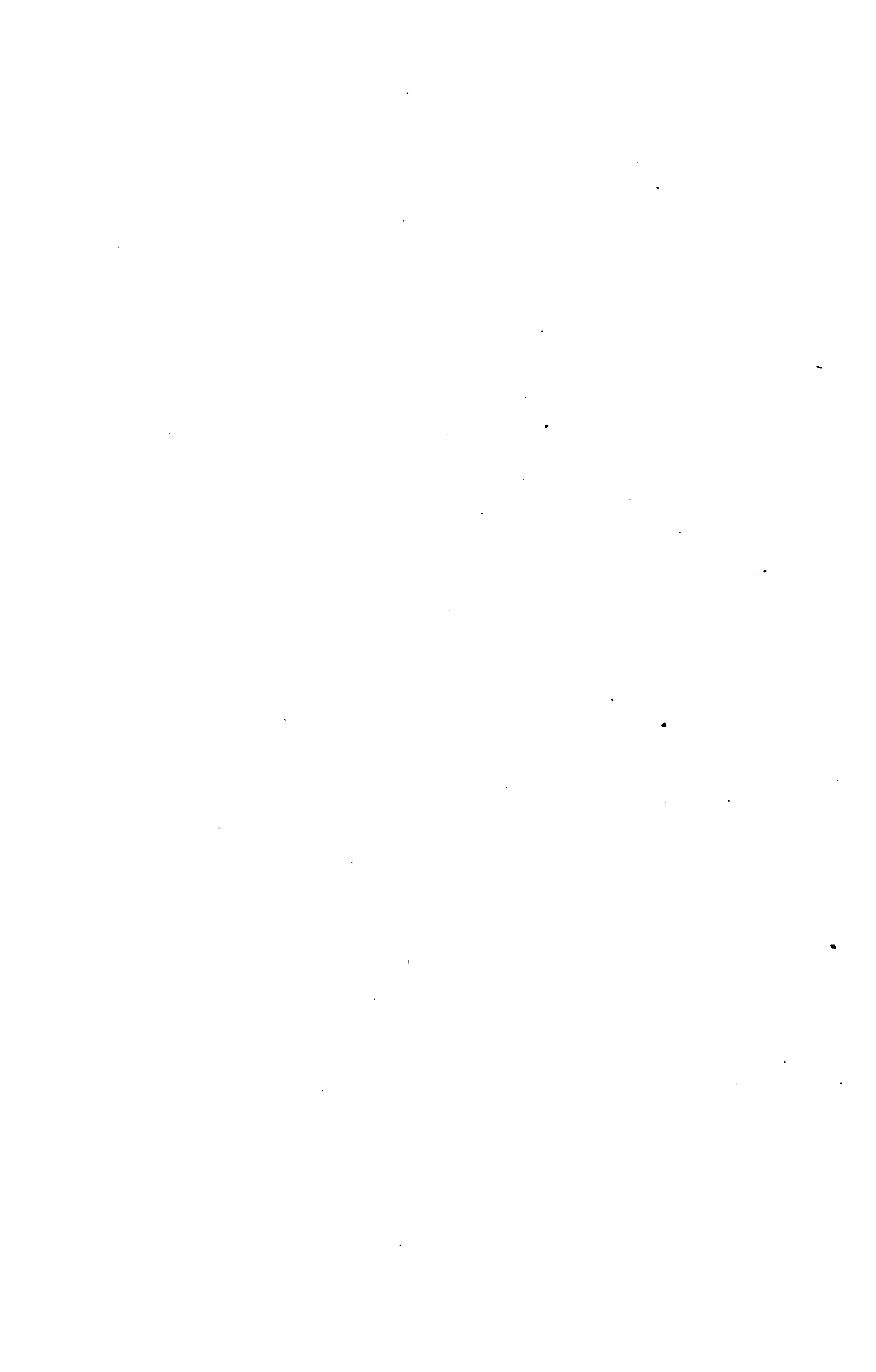
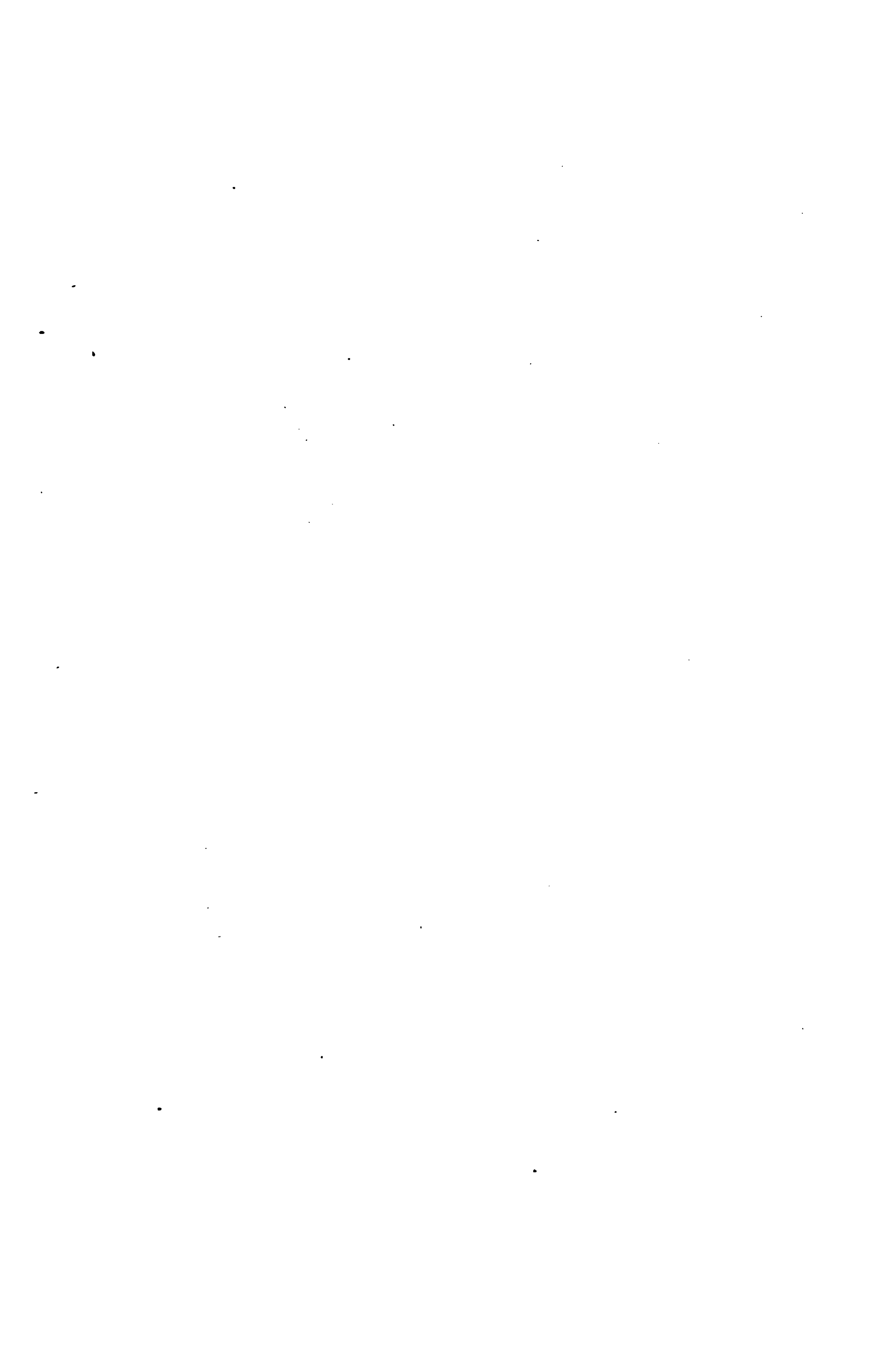
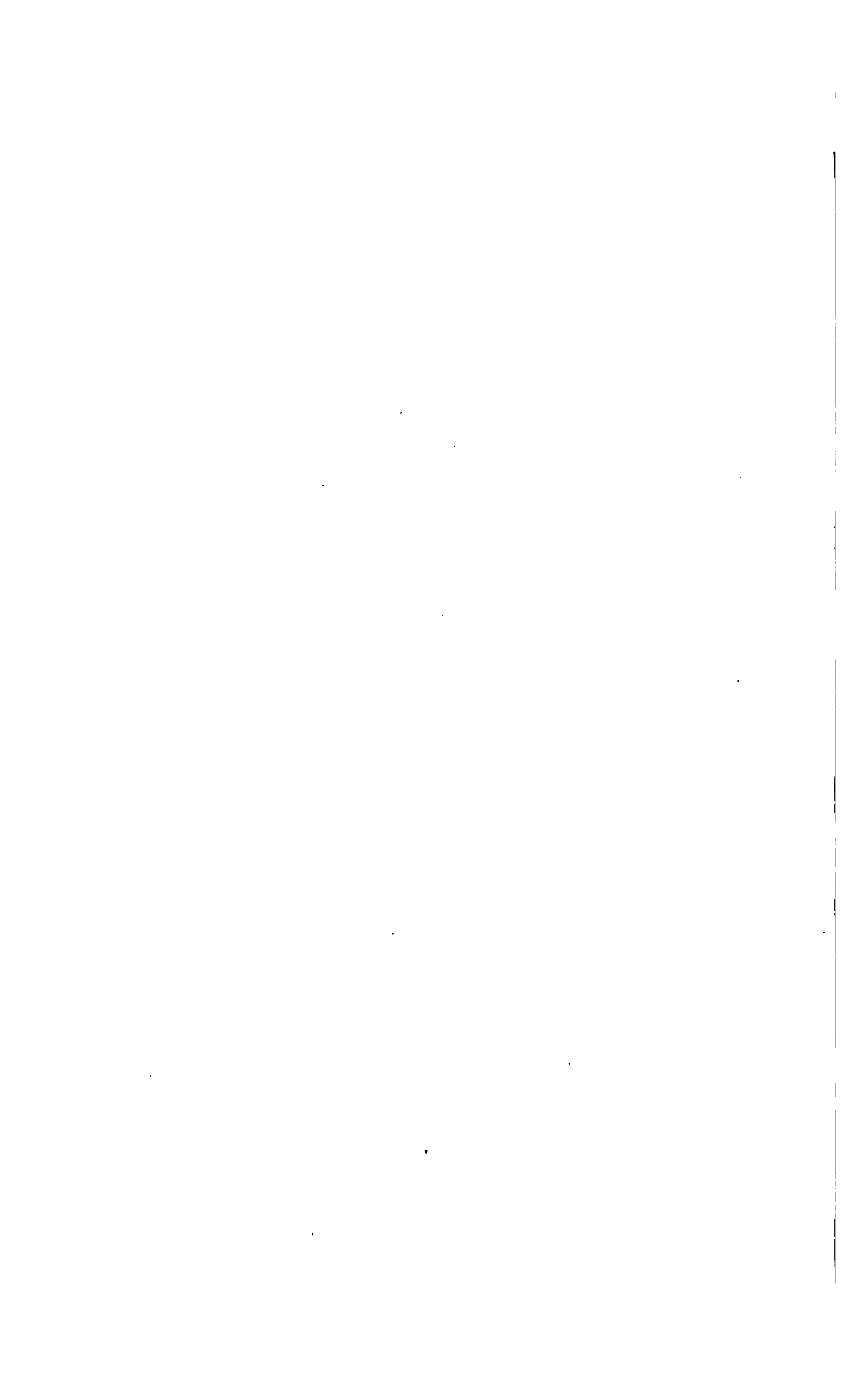

WIDENER LIBRARY
HX GFMG X


SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE







Jahrbuch der Elektrochemie
und
angewandten physikalischen Chemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst und **Prof. Dr. W. Borchers.**

Berichte
über die
Fortschritte des Jahres 1903.

Unter Mitwirkung der Herren Dr. P. Askenasy-Nürnberg,
Professor Dr. K. Elbs-Gießen, Privatdozent Dr. F. Harms-Würzburg,
Direktor Ingenieur J. Heß-Lechbruck, Privatdozent Dr. H. Ley-Leipzig,
Privatdozent Dr. J. Meyer-Breslau, Dr. M. Mugdan-Nürnberg,
Dr. O. Sackur-London

herausgegeben

von

Dr. Heinrich Danneel,
Privatdozent der physikalischen Chemie und der Elektrochemie
der Technischen Hochschule zu Aachen (z. Z. Breslau).

X. Jahrgang.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1905.

Vorwort.

Im vorliegenden X. Jahrgang ist eine bereits im vorigen Jahrgang begonnene Änderung weiter durchgeführt worden, nämlich die Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Referate in besondere Unterkapitel und dementsprechende Erweiterung. Physikalische Chemie oder besser gesagt, theoretische Chemie und Elektrochemie lassen sich nicht trennen, das Verständnis der einen setzt Kenntnis der anderen voraus. Die Elektrochemie ist eines der wichtigsten Hilfsmittel für ein tieferes Eindringen in die fundamentalsten Fragen der allgemeinen Chemie. Die Messung der elektromotorischen Kräfte ist das sicherste, in vielen Fällen das einzige Mittel zur Ermittlung der chemischen Energie der Rkk. Die Leitf-messungen haben uns ein Bild von dem Zustand und dem chemischen Verhalten der Lsgg. geliefert, und erhalten immer mehr Einfluß besonders auch auf das Studium der organischen Stoffe; haben uns doch die elektrochemischen Forschungsergebnisse im Verein mit den physikalisch-chemischen eine der fruchtbarsten Theorien der Neuzeit geliefert, die Diss-theorie, und die Elektrochemie scheint berufen zu sein, das, was an dieser Theorie noch unvollkommen ist, zu vervollkommnen, d. h. zu ergänzen oder zu verbessern.

Ein blühender Fortschritt der technischen Elektrochemie, deren Unterstützung und Förderung eins der Hauptziele dieses Jahrbuches ist, wenn nicht das Hauptziel, ist natürlich undenkbar ohne den ebenso blühenden Fortschritt der theoretischen Elektrochemie, und diese ist wiederum vollkommen abhängig von dem Fortschreiten unserer physikalisch-chemischen Kenntnisse. Theoretische Elektrochemie und physikalische Chemie sind zwei unheilbar miteinander verwachsene Zwillinge, wollte man sie trennen, so würden beide sterben, und mit ihnen die technische Elektrochemie.

Wir haben ein Kapitel über das periodische System, ein solches über Phasenlehre, eines über die Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes und eins über Hydrolytische Erscheinungen, eingeschoben. Den Herren Dr. J. Meyer und Dr.

H. Ley bin ich für die freundliche Übernahme der drei letzteren zu Dank verpflichtet. Um bei dieser Gelegenheit einige Druckfehler in der Vorrede des vorigen Jahrbuches zu berichtigen, sei wiederholt, daß Herr Dr. Sackur im wissenschaftlichen Teil die Katalyse, im technischen die Kontaktchemie (besonders Schwefelsäurefabrikation) bearbeitet hat.

Herr Geheimrat Prof. Dr. W. Borchers hat wegen seiner Arbeitsüberhäufung als Rektor der Aachener technischen Hochschule seine Mitarbeiterschaft niederlegen müssen, so daß nun zu unserem Bedauern keiner der beiden Begründer des Jahrbuches mehr an der Bearbeitung beteiligt ist. — Herr von Kügelgen mußte leider wegen seiner Übersiedelung nach Holcomb Rock in Amerika von der Bearbeitung der Metallurgie zurücktreten. Es gelang aber, Herrn Direktor J. Hess für dieselbe zu gewinnen; ich möchte ihm für die entgegenkommende Übernahme dieses umfangreichen und wichtigen Kapitels auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Ich hoffe, daß das Jahrbuch sich auch in seiner neuen Form und mit seinem derselben angepaßten neuen Namen die alten Freunde erhält und recht viele neue Freunde dazu gewinnt, wünsche vor allem, daß diese Freunde von ihrem Recht, Verbesserungsvorschläge zu machen, Gebrauch machen.

Die Verteilung der Arbeit unter viele Mitarbeiter, denen zum Teil die Beschaffung der Literatur mehr Schwierigkeiten macht, zwingt mich zu der recht dringenden Bitte, uns durch Übersendung von Sonderabdrücken zu unterstützen; ich bin überzeugt, daß diese Bitte ausgiebig gewährt würde, wenn alle Autoren die große Erleichterung kennten, die der Besitz von Sonderabdrücken der Arbeit verschafft.

In dem steten Kampf gegen den wachsenden Umfang des Jahrbuches ist der Herausgeber diesmal wieder erlegen. Er lehnt die Verantwortung dafür ab, und schiebt sie allen Elektrochemikern der alten und neuen Welt zu. Auch in dem mit größter Energie geführten Kampf gegen das späte Erscheinen wurde der Herausgeber vom Unglück verfolgt, teils wegen der Neuordnung, teils wegen der großen Fruchtbarkeit der elektrochemischen Laboratorien und der elektrochemischen Erfinder. Er gibt den Kampf aber nicht etwa auf.

H. Danneel.

Inhaltsverzeichnis.

I.

Wissenschaftlicher Teil.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Mitarbeiterverzeichnis.

Die Seiten	sind bearbeitet von:
1— 72	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
72— 91	**Dr. Julius Meyer**-Breslau.
92—122	**Dr. Otto Sackur**-London.
122—146	**Dr. Heinrich Ley**-Leipzig.
146—148	**Dr. Friedrich Harms**-Würzburg.
148—300	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
300—304	**Dr. Friedrich Harms**-Würzburg.
304—372	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
372—378	**Dr. Martin Mugdan**-Nürnberg.
378—439	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
439—441	**Dr. Martin Mugdan**-Nürnberg.
441—504	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.
504—533	**Dr. Friedrich Harms**-Würzburg.
537—562	**Dr. Martin Mugdan**-Nürnberg.
562—642	**Dr. Paul Askenasy**-Nürnberg.
643—652	**Dr. Otto Sackur**-London.
652—748	**Dir. Johann Hess**-Lechbruck.
749—783	**Prof. Dr. Karl Elbs**-Gießen.
783—833	**Dr. Paul Askenasy**-Nürnberg.
833—837	**Dir. Johann Hess**-Lechbruck.
838—847	**Dr. Heinrich Danneel**-Breslau.

Abkürzungen im Text.[1]

Akk. = Akkumulator.
Absch. = Abscheidung.
Bew. = Beweglichkeit.
Darst. = Darstellung.
DC = Dielektrizitätskonstante.
Diss. = Dissoziation.
diss. = dissoziieren, dissoziierend, dissoziiert.
Elch. = Elektrochemie.
elek. = elektrochemisch.
EMK = elektromotorische Kraft.
Entw. = Entwicklung.
entw. = entwickelt oder entwickeln.
Fl. = Flüssigkeit.
Ggw. = Gegenwart.
Gschw. = Geschwindigkeit.
Herst. = Herstellung.
Ind. = Industrie.
Konst. = Konstante.
Konz. = Konzentration.
konz. = konzentriert.
Leitf. = Leitfähigkeit, Leitvermögen.
Lsg. = Lösung.
lsl. = löslich.
llsl. = leichtlöslich.
slsl. = schwerlöslich.
Lsl. = Löslichkeit.
Mol. = Grammmolekül.
mol. = molekular.
Proz. = Prozente.
% = prozent.
proz. = prozentisch oder prozentual.
Ref. = Referent.
ref. = referiert oder Referat.
Rk. = Reaktion.
spez. = spezifisch.
Temp. = Temperatur.
Vf. = Verfasser.
verd. = verdünnt.
Verd. = Verdünnung.
Vol. = Volumen.
versch. = verschieden.
wäss. = wässerig.
Wid. = Widerstand.
Zus. = Zusammensetzung.
Zers. = Zersetzung.
usw. = und so weiter.
u. a. = unter anderem.
u. A. = und Andern und Anderes.

Literaturangabe.

Acetylen in Wissensch. u. Technik	Acet.
American Chemical Journal	Am. Chem. J.
Annales de chimie et de physique	Ann. chim. phys.
Annalen der Physik	Ann. Phys.
Berg- u. Hüttenmännische Zeitung	Berg. u. Hütt.
Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft	Ber. chem. Ges.
Berichte d. deutsch. phys. Gesellschaft	Phys. Ges.
Bulletin de la Société chimique de Paris	Bull. soc. chim.
Bulletin de l'academie roy. des sciences, des lettres et des beau arts de Belgique	Bull. acad. Belg.
Chemical News	Chem. N.

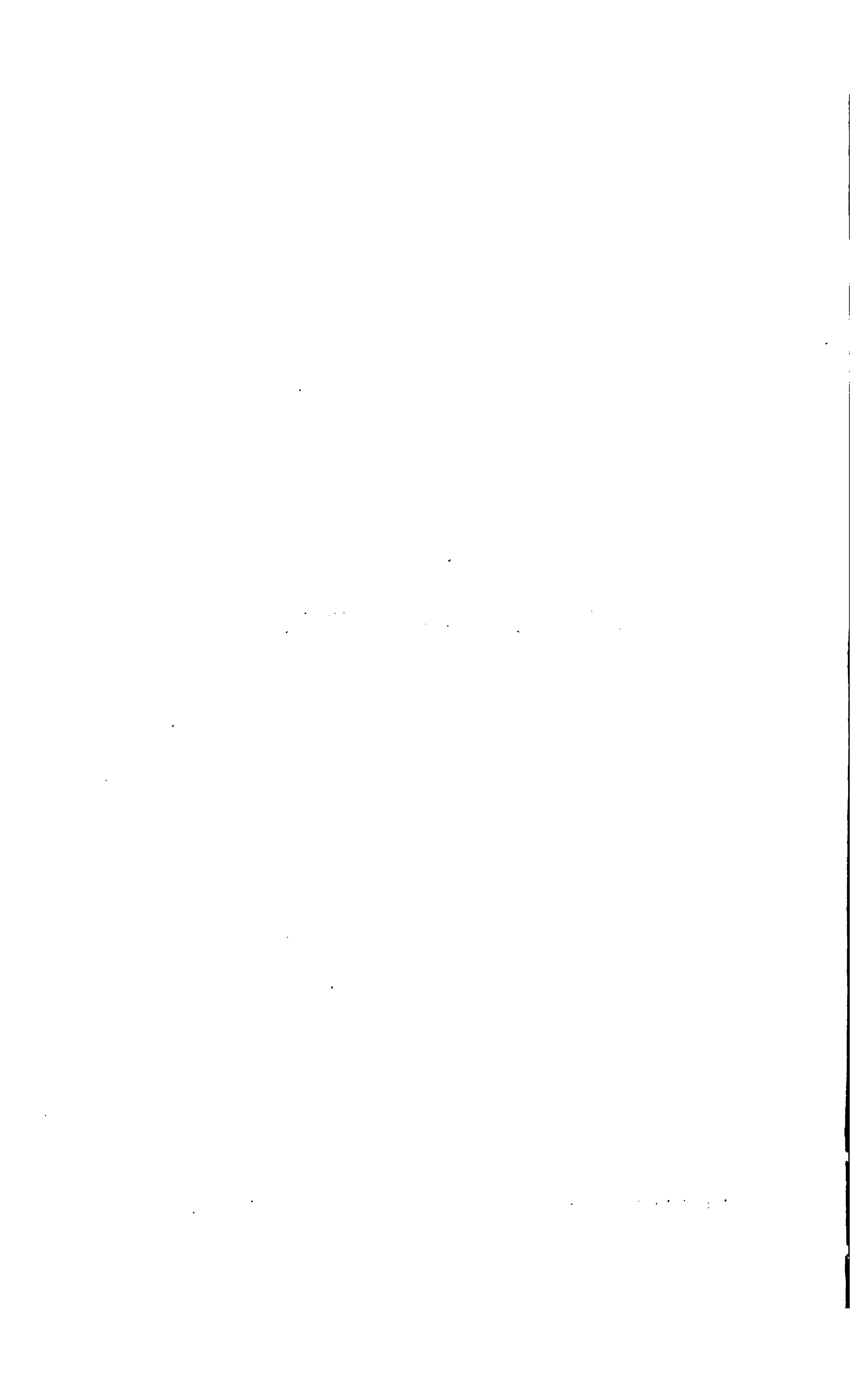
---

1) Über die ohne Erklärung im Text benutzten Buchstabenbezeichnungen vgl. Seite 4.

Chemikerzeitung	Chemikerz.
Chemisches Centralblatt	Chem. Centr.
Chemische Industrie	Chem. Ind.
Chemische Zeitschrift	Chem. Z.
Centralblatt für Akkumulatoren	Centr. Akk.
Comptes rendus de l'academie Paris	C. r.
Eclairage électrique	Ecl. el.
Electrical Review	El. Rev.
Electrical World and Engineer	El. World
Electrician American	Electrician A.
Electrician London	Electrician L.
Electrochemical Industry	Electroch. Ind.
Electrochemist and Metallurgist	Electroch. a. Metall.
Elektrochemische Technik	Elektroch. Techn.
Elektrochemische Zeitschrift	Elektroch. Z.
Elektrotechnischer Anzeiger	Elektrot. Anz.
Elektrotechnische Zeitschrift	Elektrot. Z.
Engineering and Mining Journal	Eng. Min. J.
Gazetta chimica italiana	Gaz. chim.
Göttinger Nachr. d. kgl. Akad. d. Wissensch.	Gött. Nachr.
Journal de chimie-physique	J. chim.-phys.
Journal of the American Chemical Society	J. Am. Chem. Soc.
Journal of the Chemical Society London	J. Lond. Chem. Soc.
Journal of physical Chemistry	J. Physic. Chem.
Journal of Science (Silliman)	Sill. S.
Journal of the Society of Chemical Industry	J. Soc. Chem. Ind.
Il nuovo Cimento	Nuovo Cim.
L'Electrochimie	Electrochimie
L'Electricien	Electricien
L'Industrie électrochimique	Ind. électroch.
Moniteur scientifique	Mon. scient.
Patentblatt u. Auszüge aus Patentschriften	Patentbl.
Philosophical Magazin	Phil. Mag.
Physikalisch-chemisches Centralblatt	Phys.-chem. Centr.
Physikalische Zeitschrift	Physik. Z.
Proceedings of the royal Soc. London	Proc. Lond. R. Soc.
Recueil des traveaux chimiques des Pays pas et de Belgique	Rec. trav. P. B.
Revue géneral de chimie pure et appliquée	Rev. de chim.
Revue géneral des sciences pure et appliquée	Rev. des sc.
Revue technique	Rev. tech.
Sitzungsberichte d. Berl. Akad. d. Wissensch.	Berl. Akad.
Transactions of the Electrochemical Society	Trans. Electroch. Soc.
Zeitschrift für angewandte Chemie	Z. angew. Chem.
Zeitschrift für anorganische Chemie	Z. anorgan. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektroch.
Zeitschrift für Instrumentenkunde	Z. Instrum.
Zeitschrift für physikal. Chemie	Z. physik. Chem.

I.

Wissenschaftlicher Teil.



Allgemeines.

Internationale Einheiten.

Atomgewicht. — Auf Grund der neueren Untersuchungen bis 1904 über Atomgewichte ist von der internationalen Atomgewichtskommission folgende Tabelle der Atomgewichte aufgestellt worden.

		O = 16			O = 16
Aluminium . . .	Al	27,1	Kohlenstoff . . .	C	12,00
Antimon	Sb	120,2	Krypton	Kr	81,8
Argon	A	39,9	Kupfer	Cu	63,6
Arsen	As	75,0	Lanthan	La	138,9
Baryum	Ba	137,4	Lithium	Li	7,03
Beryllium	Be	9,1	Magnesium . . .	Mg	24,36
Blei	Pb	206,9	Mangan	Mn	55,0
Bor	B	11	Molybdän	Mo	96,0
Brom	Br	79,96	Natrium	Na	23,05
Cadmium	Cd	112,4	Neodym	Nd	143,6
Cäsium	Cs	132.9	Neon	Ne	20
Calcium	Ca	40,1	Nickel	Ni	58,7
Cerium	Ce	140.25	Niobium	Nb	94
Chlor	Cl	35,45	Osmium	Os	191
Chrom	Cr	52,1	Palladium	Pd	106,5
Eisen	Fe	55,9	Phosphor	P	31,0
Erbium	Er	166	Platin	Pt	194,8
Fluor	F	19	Praseodym . . .	Pr	140,5
Gadolinium . . .	Gd	156	Quecksilber . . .	Hg	200,0
Gallium	Ga	70	Radium	Ra	225
Germanium . . .	Ge	72,5	Rhodium	Rh	103,0
Gold	Au	197,2	Rubidium	Rb	85,4
Helium	He	4	Ruthenium . . .	Ru	101,7
Indium	In	114	Samarium	Sa	150
Iridium	Ir	193,0	Sauerstoff	O	16.00
Jod	J	126,85	Scandium	Sc	44,1
Kalium	K	39,15	Schwefel	S	32,06
Kobalt	Co	59,0	Selen	Se	79,2

		O = 16			O = 16
Silber	Ag	107,93	Uran	U	238,5
Silicium	Si	28,4	Vanadin	V	51,2
Stickstoff	N	14,04	Wasserstoff . . .	H	1,008
Strontium	Sr	87,6	Wismut	Bi	208,5
Tantal	Ta	183	Wolfram	W	184,0
Tellur	Te	127,6	Xenon	X	128
Terbium	Tb	160	Ytterbium	Yb	173,0
Thallium	Tl	204,1	Yttrium	Y	89,0
Thorium	Th	232,5	Zink	Zn	65,4
Thulium	Tu	171	Zinn	Sn	119,0
Titan	Ti	48,1	Zirkonium	Zr	90,6

Unsicher sind die Zahlen für Ga, In, Nb, Ta. Neubestimmungen sind aus verschiedenen Gründen wünschenswert für Hg, Sn, Bi, Sb, Pd, V, P, Si, vorzüglich unter Benutzung von Quarzgefäßen, um die aus dem Glase stammenden Verunreinigungen zu eliminieren. Die Tabelle enthält außer obigen auch die Zahlen für O = 15,88, die aber für Elektrochemiker und physikalische Chemiker aus bekannten Gründen nicht anwendbar sind, wir müßten denn unsere sämtlichen physikalischen und elektrochemischen Konstt. umrechnen.

Maßeinheiten. — Die internationale Kommission zur Festsetzung elektrochemischer Maßeinheiten hat durch W. Nernst[1] dem 5. internationalen Kongreß für angewandte Chemie (Berlin 1903) folgende Liste zum allgemeinen Gebrauch vorgeschlagen. Dieselbe wurde erst in der Sektion X für physikalische Chemie und Elektrochemie und sodann von der Hauptversammlung des Kongresses angenommen.[2]

1) Zeitschr. f. Elektroch. 9. 685—686.

2) Für dieses Jahrbuch sind außerdem nachfolgende Abkürzungen gebräuchlich:

C und c = Konzentration in Mol/Liter,
$C^{\cdot}$ „ $c^{\cdot}$ = „ des Kation,
C' „ c' = „ „ Anions,
$C^{\cdot}_{Na}$ „ $c^{\cdot}_{Na}$ = „ „ Na-Ions,
C'_{Cl} „ c'_{Cl} = „ „ Chlorions,
C_{Na} „ c_{Na} = „ „ Gesamtnatriums usw.
v = Verdünnung in Liter/Mol mit denselben Indices,
$l^{\cdot}$ und l' = Beweglichkeiten der Ionen,
(+) „ (−) = positive und negative Äquivalentladungen (96540 Coulombs) zum Gebrauch für chemische Formeln.
ln = lognat.
log = $\log^{10}$.

Variable.

p, P gewöhnlicher und osmotischer Druck.
v Volumen.
T absolute Temperatur.
Θ Celsiustemperatur.
t Zeit.
δ Dichte.
Δ Dampfdichte, bezogen auf Luft.
π_0, φ_0, ϑ_0 kritische Größen (Druck, Volumen, Temperatur).
π, φ, ϑ reduzierte Zustandsgrößen (Druck, Volumen, Temperatur)
Q Wärmemenge.
U innere Energie.
a Atomgewicht ($O = 16$).
M Molekulargewicht ($O_2 = 32$).
c spezifische Wärme.
c_p, c_v spezifische Wärme bei konstantem Druck, bezw. Volumen.
$\left.\begin{matrix} C_p = c_p M \\ C_v = c_v M \end{matrix}\right\}$ Molekularwärme bei konstantem Druck, bezw. Volumen.
N Brechungskoeffizient.
$\varkappa$ Leitfähigkeit in reziproke Ohm pro Zentimeterwürfel.
η Konzentration (Gramm-Äquivalente pro Kubikzentimeter).
$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ Äquivalentes Leitvermögen.
Λ_∞ Äquivalentes Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung.
γ Dissoziationsgrad.
K Gleichgewichtskonstante des Gesetzes der chemischen Massenwirkung.
E Spannung.
W Widerstand.
I Stromintensität.
ε Einzelpotential, Zersetzungsspannung.
ε_h Potential gegen eine normale Wasserstoffelektrode.
ε_c Potential gegen eine normale Kalomelelektrode.

Konstanten.

R Gaskonstante pro Mol.
A mechanisches Wärmeäquivalent, $41{,}89 \cdot 10^6$ erg pro 15^0-g-cal.
F Valenzladung (96540 Coulombs pro Gramm-Äquivalent).

Abkürzungen im Text.

$2\,n.H_2SO_4$ usw. für zweifach äquivalentnormale Schwefelsäure usw.
$H^{\cdot}$, Cl', $Ba^{\cdot\cdot}$ usw. für einfach positiv geladenes H-Ion, einfach negativ geladenes Cl-Ion, doppelt positiv geladenes Ba-Ion usw.

Außer diesen international verabredeten Zeichen werden von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft noch als Abkürzungen im Text die nachfolgenden für den Gebrauch in dem Kreise der Deutschen Bunsen-Gesellschaft empfohlen, nämlich:

Mol für Gramm-Molekel. EMK für elektromotorische Kraft.
A für Ampere. DC für Dielektrizitätskonstante.

C. Marie berichtete über die Einzelheiten der Kommissionssitzungen und über einzelne Vorschläge der Kommissionsmitglieder.[1]

In der sich an die Vorschläge anschließenden Diskussion äußert A. A. Noyes die Ansicht[2], daß es besser sei, allen öfter vorkommenden Größen von vornherein Buchstabenbezeichnungen zu geben, anstatt einzelne herauszugreifen. Es würde später schwierig sein, die vollständigen Tabellen systematisch durchzuführen, wenn bereits für einzelne Größen Zeichen zur Gewöhnung geworden sind. Man solle z. B. alle elektrischen Größen durch eine bestimmte Art von Typen bezeichnen, etwa Initiale in Petitdruck, die optischen Größen durch andere Typen, etwa durch kleine griechische Buchstaben, spez. Eigenschaften durch Unterstreichen des Buchstabens kennzeichnen, z. B. v = Volumen, $\underline{v}$ = spez. Volumen usw. Die Vorschläge von Noyes wurden in der Hauptversammlung einer weiteren Kommission überwiesen.

Der aus von Lang, Lecher, Planck, Pringsheim, Simon, Warburg und M. Wien bestehende wissenschaftliche Ausschuß der Deutschen physikalischen Gesellschaft für einheitliche Bezeichnungen, Benennungen, Definitionen und Regeln in der Physik schlägt zunächst zum probeweisen Gebrauch vor[3] und stellt zur Diskussion (Meinungsäußerungen an Prof. M. Wien-Danzig):

Länge	l	Gaskonstante (molekulare)	R
Masse	m	Wärmemenge	Q
Zeit	t	Innere Energie	U
Volumen	v	Entropie	S
Radius	r	Wellenlänge	λ
Fallbeschleunigung	g	Schwingungszahl (in 2π-Sekunden)	n
Druck	p	Schwingungsdauer	τ
Arbeit	A	Lichtgeschwindigkeit im luftleeren Raume	c
Kraft	F	Magnetische Feldstärke	$\mathfrak{H}$
Trägheitsmoment	K	Magnetische Induktion (Gesamtzahl der Kraftlinien durch Fläche)	$\mathfrak{B}$
Absolute Temperatur	T	Magnetische Permeabilität	μ
Wärmeausdehnungskoeffizient der Gase	α		

1) Z. Elektroch. 9. 686—688.
2) Tabelle der Vorschläge von Noyes s. Z. Elektroch. 9. 689.
3) Verh. phys. Ges. 5. 68—71.

Intensität der Magnetisierung	$\mathfrak{J}$	Gegenseitiger Induktionskoeffizient	L_{12}
Dielektrizitätskonstante	ε	Stromintensität	J
Kapazität	C	Elektromotorische Kraft	E
Induktionskoeffizient	L	Widerstand	W
Selbstinduktionskoeffizient	L_{11}		

Über folgende Bezeichnungen wurde eine Einigung in der Kommission nicht erzielt:

Geschwindigkeit	u, q	Brechungsquotient	ν
Dichte	δ, k, s, ϱ	Fläche	f
Spezifische Wärme	γ, c	Flächendichte	σ, s, ϱ
C_p/C_v	k	Elektrizitätsmenge	e, q
Mechanisches Wärmeäquivalent	$\mathfrak{J}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{A}$	Potential	V, φ

Ferner werden folgende Definitionen und Regeln vorgeschlagen: 1. Die absoluten Dimensionen einer Größe werden durch $[lmt]$ mit den betreffenden Potenzen ausgedrückt. Bei Zahlen in $[gcs]$-System brauchen die Einheiten nicht angegeben zu werden; 2. das Molekulargewicht ist auf O = 16 zu beziehen; 3. das Wort „Gewicht" ist stets im Sinne einer Kraft zu verstehen. Unter mg, g, kg sind Massen zu verstehen, falls nicht das Wort „Gewicht" zugefügt wird; 4. der Buchstabe mit höherem Zahlenindex bezeichnet in der Regel eine Größe mit höherem Wert, z. B. r_1 innerer, r_2 äußerer Radius. Die Indices sind unten anzubringen; 9. Linien gleichen Druckes heißen Isobaren, gleichen Volumens Isopyknen, gleicher Entropie Isentropen, Linien ohne äußere Wärmezufuhr Adiabaten, Linien gleicher Temperatur Isothermen.

Unterricht.

Laboratoriumsbeschreibungen. — G. Meyer beschreibt das physikalisch-chemische Institut der Universität Freiburg[1], das im Mai 1902 vollendet war. — Das Laboratorium der Chemie in Leipzig und die deutschen Unterrichtsmethoden werden für das französisch lesende Publikum von A. Betzer[2] besprochen und Abbildungen des Instituts gegeben. — F. Mollwo Perrin beschreibt die elektrochemische Einrichtung im Borough Polytechnic Institute[3]. — Ferner wurde eine Mitteilung über die elektrischen Öfen in Owens College, Manchester, veröffentlicht[4]. —

1) Z. Elektroch. **9**. 496—499.
2) Rev. de Chim. **6**. 161—165.
3) Electroch. a. Metall. **3**. 186—188.
4) El. World **41**. 449—451.

Die Broschüre von H. Nissenson über elektroanalytische Laboratoriumseinrichtungen ist unter Bücherschau auf S. 13 bespr.

Unterricht. — Eine Reihe von Büchern, die sich speziell mit dem Unterricht befassen, sind auf S. 17ff. in der Bücherschau erwähnt. Ganz besonders sei hier auf die Antrittsvorlesung von Julius Wagner[1] hingewiesen, die beachtenswerte Normen für den chemischen Anfängerunterricht enthält (vgl. S. 18).

F. Haber hat seine Erfahrungen, die er als Abgesandter der Deutschen Bunsengesellschaft in Amerika gemacht hat, in einem hochinteressanten, mit vielen bildlichen Darstt. belebten Vortrag im Hofmann-Haus Über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten Staaten niedergelegt[2]. Vf. schildert die Unterschiede zwischen dem amerikanischen und deutschen Unterricht, und gibt dann eine Anzahl von Lehrplänen verschiedener amerikanischer Universitäten und technischer Schulen wieder. Anschließend an diese Broschüre von Haber hat sich eine lebhafte Diskussion über ihren Inhalt entwickelt[3]. Beteiligt daran sind Th. W. Richards (Chemischer Unterricht in den Vereinigten Staaten und in Europa), A. Smith (Amerikanische und deutsche Universitäten), C. S. Bradley (Bindung des Stickstoffs der Luft), D. H. Browne (Die Bedeutung der Reinheit von Lösungen für die technische Elektrochemie), W. Mc. A. Johnson (Das Serien- resp. Multipel-System in der Elektroraffinerie) und kürzere Bemerkungen von L. Addicks, L. R. Vorge, A. G. Betts und H. H. Dow. Die Notizen betreffen z. T. den Unterricht, z. T. Habers Mitteilungen über die Industrie Amerikas.

Joseph W. Richards hielt einen Vortrag über Condition of Progress in Electrochemistry[4], in dem er die Forderungen aufstellt, die an einen erfolgreichen elektrochemischen Unterricht zu stellen sind. — Heinrich Paweck[5] beschreibt Institut und Unterrichtsplan der Meisterkurse für Galvanotechniker im Gewerbeförderungsdienst des k. k. Handelsministeriums in Wien und gibt Abbildungen der Unterrichtsräume. — A. Jouve[6] spricht sich in einem Artikel L'enseignement électrochimique

1) Verlag von J. Ambr. Barth-Leipzig.

2) Z. Elektroch. **9**. 291—303, 347—370, 379—406; Electroch. Ind. **1**. 349—351, 379—385; vgl. S. 26.

3) Electroch. Ind. **1**. 385—387.

4) El. Rev. **42**. 642—643; Electroch. Ind. **1**. 352—353.

5) Elektroch. Z. **9**. Heft 11.

6) Electricien **25**. 299—300.

en Allemagne sehr günstig über den deutschen elektrochemischen Unterricht aus. — W. E. Dalby[1] vergleicht in einem Artikel The Education of Engineers in America, Germany and Switzerland die Studienpläne von Sibley College, der Technischen Hochschule in Charlottenburg und dem Polytechnikum in Zürich. — A. Wolfrum[2] teilt in einer Arbeit Die angewandte Chemie als Studiengebiet den Lesern seine Privatansichten über technisch-chemischen Unterricht mit, den er von Grund aus reformieren möchte; was Ref. aus der wenigen durchsichtigen Darst-weise von des Vf. Absicht verstanden hat, leuchtete ihm nicht sehr ein.

Vorlesungsversuche. — M. Rosenfeld. Über einen Universalapparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten[3]. Vf. beschreibt eine Abänderung des bekannten Hofmannschen Vorlesungsapp. Der App. ist so gedacht, daß man sowohl HCl- wie auch wäss. NH_3-lsgg. zers. und die Absorption der Gase verhindern kann. Vf. zieht den gewöhnlichen Pt-Elektroden folgende vor: Glasstäbe werden durch Reiben mit Schmirgel gerauht, mit einer alkoholischen Lsg von $PtCl_4$, der etwas Lavendelöl zugesetzt ist, eingerieben und bis zum Weichwerden geglüht. Auch mit Pt überzogene Ni-Stäbe werden vorgeschlagen. Die Glasstabelektroden bezeichnet Vf. mit dem Namen „Wiener Elektroden".

F. Schütz. Mehrverbrauch von Zink im geschlossenen Element[4]. Ein einfacher Vorlesungsversuch, der den größeren Verbrauch von Zn in H_2SO_4 zeigt, wenn das Zn mit Cu in Berührung steht. Zwei Kombinationen Cu-Zn hängen in H_2SO_4 an einem Wagebalken, die eine durch einen Draht, die andere durch einen Glasstab in sich verbunden. Man zeigt, daß sich das Zn in der leitend kurzgeschlossenen Kombination schneller auflöst.

A. von Dieterich und L. Wöhler. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Massenwirkung[5]. Benutzt wird die Rk.

$$HgCl + OH' \rightleftarrows HgOH + Cl'$$

bei Gegenwart von Phenolphtaleïn. Der Verlauf der Rk. läßt sich mit dem Auge verfolgen. Wird das Lsl-produkt des HgOH über-

1) Electrician L. 51. 80—83.

2) Z. angew. Chem. 16. 748—753.

3) Vierteljahrsber. d. Wien. Ver. z. Förd. d. phys. u. chem. Unt. 8. 86—88; Beibl. Ann. Phys. 28. 123.

4) Z. phys.-chem. Unt. 16. 93—94; Beibl. Ann. Phys. 27. 870.

5) Z. anorg. Chem. 34. 194—197.

schritten, so färbt sich die Lsg. grau, ist genügend OH′ vorhanden, rot. Z. B. wird $^1/_{1000}$ n.KOH-Lsg., mit HgCl geschüttelt, grau und verliert die Rötung, weil die OH′-Ionen fast vollkommen verschwinden. $^1/_{100}$ KOH-Lsg. bleibt rot und das HgCl wird grau, weil die Rk. nicht mehr zum vollkommenen Verbrauch des OH′ verlaufen kann, da sonst das Lsl-produkt des HgCl überschritten würde. Fügt man der $^1/_{1000}$ KOH-Lsg. einen Tropfen KCl zu, so tritt dasselbe ein, wie bei $^1/_{100}$ KOH ohne KCl, die Lsg. bleibt rot und das Salz wird gleichzeitig grau, auch eine vorher entfärbte $^1/_{1000}$ KOH-Lsg. wird wieder rot, weil der Überschuß des Cl′ die Rk. im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links verschiebt. Bei größerem Überschuß von KCl (gleiche Mengen gesättigter KCl-Lsg. und $^1/_{100}$ n.KOH) tritt überhaupt keine Graufärbung mehr ein, weil wegen der Gleichung

$$[Cl'] \cdot [Hg^{\cdot}] = \text{konst.}$$

die Hg˙-Konz. soweit zurückgedrängt wird, daß das Lsl-produkt des HgOH nicht überschritten werden kann, das HgCl bleibt weiß. Bei den ersten Versuchen verschwindet die Rotfärbung beim Erwärmen, denn die Rk. kann nun, wegen der größeren Lsl. der Hg˙-Ionen fast vollständig verlaufen; beim Abkühlen tritt die Rotfärbung wieder auf.

Fr. J. Hillig. Ein elektrolytischer Demonstrationsversuch[1]. Vf. füllt drei durch zwei Heber verbundene Glasgefäße mit einer NaCl-Lsg., die durch einen Rotkohlabsud blau gefärbt ist. Schickt man Strom hindurch, so wird die Lsg. an der Anode rot, diejenige an der Kathode grün, während die Lsg. im mittleren Gefäß ungeändert bleibt.

D. Mc Intosh. Vorlesungsversuch mit einem undissoziierten Salz[2]. Setzt man Sulfocyanat zu einer Ferrisalzlsg. hinzu, so färbt sich die Lsg. tief rot. Nun ist weder das Ferri- noch das Sulfocyanion gefärbt, ferner sind die Kristalle des Ferrisulfocyanats ähnlich gefärbt, schließlich ist im Äther, wo die Salze wenig diss. sind, die Färbung ebenfalls vorhanden, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß sie dem undiss. Mol. und nicht etwa einem Ion zu verdanken ist. Dies läßt sich sehr gut zeigen in einem Vorlesungsversuch, der dem bekannten Nernstschen Überführungsversuch nachgebildet ist. Schichtet man auf den Boden des U-Rohres die fragliche Lsg. und bringt in die Schenkel eine spez. leichtere ungefärbte Lsg., so verschieben sich die Farbgrenzen bei Stromdurchgang nicht, was geschehen müßte, wenn irgend eines der Ionen gefärbt wäre.

1) Z. phys.-chem. Unt. **16**. 222—223; Beibl. Ann. Phys. **28**. 123.
2) J. Am. Chem. Soc. **25**. 996—997.

Bücherschau. — Wir beschränken uns hier darauf, von denjenigen Büchern einen kurzen Inhaltsumriß zu geben, die der Redaktion des Jahrb. d. Elektroch. zur Verfügung gestellt sind. Eine Zusammenstellung der der Zeitschr. f. Elektroch. zugesandten Bücher findet sich wie stets am Schlusse dieses Jahrbuches. Dort ist auch über Seitenzahl und Preis derjenigen Bücher nachzusehen, die wir hier erwähnen.

Aus der schon im Vorjahre erwähnten Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Ahrens[1] ist besonders erwähnenswert eine Broschüre von Richard Abegg: Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Es fehlte bisher an einem deutschen Buch, welches sich nur damit beschäftigt, die Entw. der Diss-theorie und die Beweise für dieselbe zusammenzustellen. Die Broschüre teilt sich in folgende Kapitel: 1. Grundanschauungen der Theorie, 2. Bew. der Ionen, 3. Gleichgewicht zwischen Ionen, 4. Die Diss-konst., 5. Gleichgewicht zwischen mehreren Elektrolyten, 6. Druck und Temp-einfluß auf die Diss., 7. Nichtwäss. Lsgg. Vf. hat es verstanden, dem oben erwähnten Mangel in erfreulichster Weise abzuhelfen; ganz besonders sei auf die einleuchtende theoretische Begründung des Analysenganges bei der Trennung der Sulfide, auf die Entw. der Indikatorentheorie, auf die Affinitätstheorie usw. hingewiesen, deren Darst. in didaktischer Beziehung ganz besonders gelungen sind.

Der **Elektrochemie** speziell gewidmete Bücher sind mehrere erschienen; zunächst nennen wir das bekannte Lehrbuch der Elektrochemie von Max Le Blanc[2]. Die Beliebtheit desselben dokumentiert sich darin, daß bereits die 3. Auflage erschienen ist. Das Buch ist den Fortschritten der Elektrochemie entsprechend erheblich erweitert worden, und es sind einige Abschnitte neu eingefügt worden, z. B. über dunkle elektrische Entladungen, über analytische und technische Anwendung der Leitf., über elektrometrische Titration, Elektrolyse mit Wechselstrom usw. Eine besondere Empfehlung dieses weitverbreiteten vorzüglichen Buches ist unnötig.

Ferner ist eine Neuauflage der ebenfalls weitverbreiteten Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis von Robert Lüpke[3] erschienen. Vf. teilt in seiner Vorrede mit, daß diese 4. Auflage ein fast unveränderter Abdruck der 3. Auflage sei.

---

1) Verlag von Enke, Stuttgart; Jahrb. 9. 13.

2) Verlag von O. Leiner, Leipzig.

3) Verlag von J. Springer, Berlin.

Warum das geschehen ist, und warum der Vf. die neuesten Ergebnisse der Elektrochemie nicht in seine 4. Auflage aufgenommen hat, ist nicht gesagt. Es ist das wohl im Interesse des Buches selber zu bedauern, zumal da keine Hoffnung ist, daß diesem Mangel in einer 5. Auflage abgeholfen wird. Der Vf., der es wie wenig andere verstanden hat, auch die schwierigeren Probleme der Elektrochemie in seinem Buche für den Anfänger leicht faßlich darzustellen, und der wohl als einer der fruchtbarsten Autoren auf dem Gebiete der elementaren Darst. theoretischer Wissenschaft bezeichnet werden darf, ist leider inzwischen verstorben. Es bleibt aber dem Werk sein Wert als erste Einführung in die Elektrochemie vollkommen erhalten.

Ein drittes Buch, welches sich nur der Elektrochemie widmet, ist das Handbuch der Elektrochemie von Felix B. Ahrens[1]. Die erste Auflage des Buches dürfte unseren Lesern bekannt sein. Seit dem Erscheinen derselben sind 8 Jahre verflossen, so daß das Buch einer vollständigen Umarbeitung unterworfen werden mußte. Das Hauptgewicht des Buches liegt in der sorgfältigen Zusammenstellung unserer Kenntnisse in der angewandten Elektrochemie. In dem 2. Teil, der sich mit ihr beschäftigt, findet sich ein geschichtlicher Überblick, Mitteilungen über Analyse, elektrolytische Prozesse anorganischer Körper und Behandlung der organischen Verbindungen. Die vorzüglichen Zeichnungen, deren das Buch fast 300 aufweist, tragen ganz erheblich zum leichten Verständnis der technischen Verfahren bei. Es ist vorauszusehen, daß das Buch sich ebensogroßer Beliebtheit erfreuen wird, wie es schon die 1. Auflage getan hat.

Ebenfalls in neuer und zwar dritter vollständig umgearbeiteter Auflage ist die allgemein bekannte Elektrometallurgie von W. Borchers[2] erschienen. Das Buch ist bekanntlich das in seiner Art zuerst erschienene und hat seinerzeit durch die sorgfältige Zusammenstellung aller damals bekannten elektrometallurgischen Arbeiten ganz wesentlich zum Fortschritt der Elektrometallurgie beigetragen. Die älteren Auflagen sind derart weit verbreitet und allbekannt, daß wir auf eine nähere Charakteristik des Buches nicht einzugehen brauchen. Auch hier wird die Darst. durch eine große Anzahl vorzüglich ausgeführter Figuren unterstützt. Einen großen Teil dieser Figuren kennen unsere Leser aus den früheren Jahrgängen des Jahrbuches. Besonders darauf hingewiesen sei noch, daß man in dem Buch sehr viel Anregung für wissenschaftliches elektrochemisches

1) Verlag von Enke, Stuttgart.
2) Verlag von Hirzl, Leipzig.

Studium gewinnt, weil, wie Vf. selbst bei Gelegenheit der Einweihung seines Instituts hervorgehoben hat, gerade in der Metallurgie sehr viele theoretisch unerklärte Vorgänge bekannt sind.

Aus den Monographien über angewandte Elektrochemie[1] seien zwei neue Hefte erwähnt, das erste von H. Nissenson über Einrichtungen elektrolytischer Laboratorien und das zweite von Manuel von Uslar und Georg Erlwein über Cyanidprozesse zur Goldgewinnung. Nissenson ist bekanntlich Autorität auf dem Gebiete der technischen Analyse. Er beschreibt in seinem Buche 13 elektroanalytische Laboratorien (Aachen, Breslau, Clausthal, Darmstadt, Freiberg i. S., Gießen, Hoboken bei Antwerpen, Königsberg, Leoben, Lüttig, München, Pennsylvania und Stolberg). Wer mit der Absicht umgeht, ein elektroanalytisches Laboratorium einzurichten, sei es ein Fabrik- oder Hochschullaboratorium, wird sicher in dem Büchlein ein Beispiel finden, an das er sich eng anschließen kann. — Das zweite Heft enthält Beschreibung der alten und neuen Cyanidverfahren, Beispiele aus der Praxis, Kostenrechnungen, chemische Vorgänge bei dem Prozesse und eine Sammlung der versch. mehr oder weniger erheblichen Abänderungen, die die grundlegenden Verfahren durch einzelne Erfinder erhalten haben. Über Einzelheiten, soweit sie neu sind, wird in dem Kap. Metallurgie dieses Jahrbuches berichtet werden. Das Buch wird durch Abbildungen in der bei dem Verlag von Knapp bekannten vorzüglichen Ausführung unterstützt.

Für die **physikalische Chemie** seien zunächst zwei als „Ostwalds Klassiker[2]" (Nr. 137 u. 139) erschienene Neuausgaben erwähnt, nämlich die Verhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge von August Horstmann und die thermodynamischen Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte von C. M. Guldberg. Das erstere (Nr. 137) enthält die für die Theorie der Diss. der Gase grundlegenden Arbeiten: Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks[3]; Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einige Zers-erscheinungen[4]; Theorie der Diss.[5]; Über ein Diss-problem[6]; Über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen[7]. Horst-

1) Verlag von Knapp, Halle.
2) W. Engelmann, Leipzig.
3) Ber. chem. Ges. **1869**. 137—140.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm., Supplementband 8. 112—133 (1872).
5) Ib. **170**. 192—210 (1873).
6) Verh. d. naturw.-mediz. Ver. z. Heidelberg **1**. Heft 5 (1877).
7) Ber. chem. Ges. **1881**. 1242—1250.

mann ist bekanntlich neben Gibbs und dem Herausgeber dieses Bandes van't Hoff die thermodynamische Begründung des Massenwirkungsgesetzes in erster Linie zu verdanken. Z. B. hat Horstmann das große Verdienst, die Diss. der Gase zuerst vom thermodynamischen Standpunkt beleuchtet zu haben. In der ersten Arbeit ermittelte Horstmann die Sublimationswärme des Salmiaks auf theoretischem Wege, und wandte hier zum erstenmal den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie auf einen chemischen Vorgang an; in der letzten faßt er die Gasgesetze mit Hilfe der Avogadroschen Regel zusammen. — Das letztgenannte Heft (Nr. 139) ist in geschichtlicher Beziehung von ganz besonderer Bedeutung, weil es Arbeiten des berühmten, jüngst verstorbenen Forschers Guldberg enthält, die bisher gar nicht oder wenig bekannt gewesen sind, wenigstens nicht die Beachtung gefunden haben, die ihnen zukommt. Es sind die Arbeiten: Beiträge zur Molekulartheorie der Stoffe[1], Beiträge zur Theorie der unbestimmten chemischen Verbindungen[2], Beitrag zur Theorie der Diss.[3]. Die Bedeutung dieser Neuausgabe ist in geschichtlicher Beziehung deshalb hervorzuheben, weil man finden wird, daß sehr viele Gesetze und Anschauungen, die man als Errungenschaften der neusten Zeit zu betrachten gewohnt ist, bereits von Guldberg in diesen Arbeiten mehr oder weniger explicite ausgesprochen sind; z. B. leitet Guldberg die bekannte Beziehung zwischen Gaskonst. und den Wärmekapazitäten der Gase bei konst. Vol. ab. Auch gibt er empirische Formeln für das Verhalten konz. Gase. In der zweiten Arbeit, die sich mit den Lsgg. beschäftigt, gibt Guldberg das Gerippe der heutigen Phasentheorie an der Hand einer dreidimensionalen Zeichnung, wobei er z. B. zu dem bekannten Gesetz gelangt, daß die Wasserdampfspannung über einer Lsg. beim Gefrierpunkt ebenso groß ist als die über Eis von derselben Temp. und ferner zu der theoretischen Beziehung zwischen Lsg-wärme und Temp-koeffizient der Lsl. Man ist dem Herausgeber R. Abegg zu großem Dank verpflichtet, daß er diese wichtigen bisher fast unzugänglichen Arbeiten zum Allgemeingut der wissenschaftlichen Welt gemacht hat.

Unter den Büchern ist besonders die zweite Auflage der Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie von J. H. van't Hoff[4] hervorzuheben. Das erste Heft ist 1901, das zweite und dritte im Berichtsjahre erschienen. Das ganz vorzügliche

1) Verh. i. Videnskabs-Selskabet **1867**. 140—146, 159—169; **1868**. 15—29.
2) Ib. **1870**. 1—43.
3) Ib. **1872**. 136—143.
4) Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig; vgl. Jahrb. S. 9.

Buch dürfte unseren Lesern bekannt sein, so daß wir auf eine eingehendere Charakteristik verzichten dürfen. Es sei hier nur ein gekürztes Inhaltsverzeichnis mitgeteilt. I. Teil: Die chemische Dynamik, enthaltend die Besprechung des chemischen Gleichgewichtes und der Rk-geschw. II. Teil: Die chemische Statik, behandelnd das Mol-gewicht und die Polymerie, Molekularbau und Molekulargruppierung. III. Teil: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zus., enthaltend Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Zus., und dasselbe für chemische Eigenschaften. Es dürfte wenig Bücher geben, deren Besitz für den physikalischen Chemiker und Elektrochemiker so notwendig ist, wie derjenige dieses Buches.

Neu erschienen ist ein Buch von A. Reychler über physikalisch-chemische Theorien, nach der dritten Auflage des französischen Originals bearbeitet von B. Kühn[1]. Die Lektüre dieses Buches zeigt, wie schwer, ja man kann wohl sagen, wie aussichtslos es ist, bei der Darst. der physikalischen Chemie die Diss-theorie zu entbehren. Vf. ist kein Anhänger dieser Theorie, sondern sucht die Abweichungen der Lsgg. von Elektrolyten von den Gasgesetzen durch Hydrolyse zu erklären. Bekanntlich versagt diese Erklärung vollkommen bei den Säuren und Basen. Vf. hilft sich dadurch, daß er für diese eine salzartige Verbindung mit dem Lsg-mittel annimmt und glaubt, daß durch diese Verbindung die aktive Masse des Lsg-mittels derart vermindert wird, daß die bekannten Abweichungen zustande kommen. Nun ist aber die Konstanz der aktiven Masse des Wassers auch in konz. Lsgg. mehrfach bewiesen worden, so daß diese Theorie des Vf. nicht sehr glücklich erscheint. Bekanntlich geht der elektrolytischen Diss. eine hydrolytische nebenher, und für die Erklärung dieser muß der Vf. wieder zu neuen, ebenfalls nicht recht glücklichen Hypothesen greifen. Solche Teile der physikalischen Chemie, die von obigen Bemerkungen nicht betroffen werden, sind durchweg leicht verständlich und korrekt dargestellt, so daß das Buch für diejenigen, die sich von der Diss-theorie emanzipieren möchten, wohl geeignet erscheint. Das Buch gliedert sich in fünf Teile: I. Grundgesetze, II. Aggregatzustände und Lsgg., III. Thermochemie, Elektrochemie, Natur der Salzlsgg., IV. Chemische Mechanik, V. Thermodynamik.

Ferner sei das Heft 5 des Bandes 7 der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge[2] erwähnt, welches eine Ab-

---

1) Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig.
2) Verlag von Enke, Stuttgart (1902).

handlung von Josef Siegrist über chemische Affinität und Energieprinzip enthält. Vf. hätte wohl besser seine Abhandlung mit dem Namen ‚Historische Einleitung‘ versehen, denn er hat sich auf eine kurze Wiedergabe der Geschichte dieser Frage beschränkt. Es ist ja auch nicht möglich, das durchaus nicht einfache Thema in 20 Seiten ausführlich zu behandeln. Jeder, der sich mit diesen Fragen eingehender zu beschäftigen beabsichtigt, wird allerdings dieses Heft zur Anleitung seines Studiums sehr gut gebrauchen können. Für die Sammlung der Vorträge ist es vielleicht auch deshalb nicht so besonders geeignet, weil es in mancher Beziehung recht erhebliche Vorkenntnisse voraussetzt. Grobe Unrichtigkeiten hat Ref., abgesehen von einigen Druckfehlern, in dem Buche nicht gefunden.

Schließlich möchten wir noch drei Bücher über physikalische Chemie erwähnen, die sich mehr an das uneingeweihtere Publikum wenden. Für das erste, nämlich die Elemente der chemischen Kinetik von G. Bredig[1] gilt diese Beschränkung nicht streng, denn das Buch wendet sich zwar vorzugsweise an Mediziner, aber die Darst. in demselben ist derart, daß auch Chemiker und physikalische Chemiker aus der Lektüre erheblichen Nutzen ziehen dürften. Das Buch enthält die Kapitel: Keimwirkung und Katalyse; negative Katalysatoren; Antikatalysatoren; Autokatalyse; Einfluß der Temp., des Druckes; Gleichungen der chemischen Kinetik; Einfluß der Konz.; Feststellung der Rk-ordnung, Ermittlung der Gschw-konst. und der katalytischen Beschleunigung; Einfluß der Katalysatormenge; mehrere Katalysatoren; Gleichgewicht und Katalyse; Einfluß des Lsg-mittels; Einfluß der Katalyse auf die Rk-ordnung; Erklärung der Katalyse: Enzyme, ihr kolloidaler Zustand; Einfluß der Substrat- und der Enzymkonz.; Umkehrbarkeit von Enzymrkk.; Grenzen der Enzymrk.; reversible, irreversible Änderungen des Enzyms; Temp. und Enzymwirkung; Gesetze der Enzym-Inaktivierung; Zymoexcitatoren; Antikatalysatoren der Enzyme; Spezifität der Fermentwirkung. Ganz besonders dankbar wird man für die außerordentlich sorgfältige Literaturzusammenstellung sein.

Ebenfalls an die Mediziner sowie an Lehrer wendet sich das Buch von A. Herz: Über die Lösungen[2]. Es ist aus einer Reihe von Vorträgen entstanden, die vor Ärzten und vor Lehrern höherer Schulen in Breslau gehalten wurden. Die Darst. ist durchaus elementar, und das Buch kann denjenigen empfohlen werden, die sich die Erstlingskenntnisse der physikalischen Chemie anzueignen wünschen.

---

1) Verlag von J. F. Bergmann, Wiesbaden.
2) Verlag von Veith & Co., Leizig.

Über den Inhalt des dritten Buches Die physikalische Analyse der Mineralwässer von M. Roloff[1], dem sich noch ein weiteres Heft desselben Vf. anschließt: Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Analyse der Mineralwässer[2]? haben wir bereits im vorigen Jahre berichtet. Es möge auf die Besprechung dieser beiden Bücher durch Abegg[3] hingewiesen werden, der die amüsanten Berichte von Roloff über die Mißhandlung der physikalischen Chemie durch Brunneninteressenten mit einigen Beispielen ergänzt. Man kann dem Vf. dankbar sein, daß er sich mit so viel Energie und Schärfe gegen die unwissenschaftliche Behandlung der Anwendung physikalisch-chemischer Methoden auf die Brunnendiagnose wendet. Es ist aber zu vermuten, daß Roloff einen Schlag ins Wasser getan hat, denn es ist als sicher anzunehmen, daß nunmehr die neuen Entdeckungen über den Radiumgehalt der Mineralwässer von den Brunnenärzten zur Erklärung der besonders fabelhaften Wirkung der ihnen unterstellten Brunnen herangezogen werden.

Ebenfalls eine ganze Reihe von Neuerscheinungen sind über **allgemeine und spezielle Chemie** zu erwähnen.

Ein Vortrag von Sir William Ramsay: Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente ist in Separatausgabe erschienen[4]. Der Inhalt dieser lesenswerten Broschüre wird im Kapitel über das periodische System behandelt werden (S. 57).

Eine Reihe von Büchern ist im Berichtsjahr erschienen, die sich ganz speziell mit dem Unterricht der Chemie beschäftigt. Das wichtigste von ihnen dürfte Die Schule der Chemie von W. Ostwald[5] sein. Ostwald knüpft an das alte Buch von Stöckart an, welches mit eminentem pädagogischen Geschick die erste Einführung in die chemische Wissenschaft vermittelte. Ostwald geht von dem zweifellos richtigen Grundsatz aus, daß die physikalische Chemie die eigentliche Grundlage alles chemischen Wissens sein muß, weil sie sich nicht nur mit der organischen oder anorganischen, sondern mit beiden gleichzeitig befaßt. Es wäre wohl kaum ein Zweiter so geeignet, das alte berühmte Buch von Stöckart in modernem Sinne wieder ins Leben zu rufen als gerade Ostwald, der durch seine

1) Verlag von Brand & Co., Berlin.
2) Verlag von C. Marhold, Halle a. S.
3) Z. Elektroch. 9. 444.
4) Verlag von J. A. Barth, Leipzig.
5) Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig.

klassischen Lehrbücher für Fortgeschrittene und für Studierende das Material so wie kaum ein Anderer beherrscht. Über dieses Buch von Ostwald, welches in Form von Frage und Antwort zwischen Schüler und Lehrer geschrieben ist, sind sehr verschiedenartige Urteile in der Literatur laut geworden. Daß der Ref. und wahrscheinlich auch viele andere fortgeschrittenere Chemiker von dem Buch derartig gefesselt worden ist, daß er es von Anfang bis Ende durchlesen mußte, ist zunächst kein Beweis für den didaktischen Wert desselben, und es war, um darüber etwas sagen zu können, das Urteil des Laienpublikums abzuwarten. Daß die Meinung, die der Ref. sich bei der Lektüre des Buches gebildet hat, auch von solchen Laien, die sich bisher so gut wie gar nicht mit der Chemie beschäftigt haben, vollauf geteilt wird, zeigt folgendes Urteil einer Dame, dem sich andere, die Ref. fragte, anschlossen: „Das Buch, welches sehr klar geschrieben ist, stellt zwar ziemlich große Anforderungen an logisches Denken, führt aber durch seine sichere Darst-weise dazu, jede dort angeführte Schlußfolgerung als absolut selbstverständlich und logisch anzusehen. Das Buch gibt uns eine klare und dem Anschein nach auch umfassende Elementarkenntnis der Chemie und erklärt uns viele Vorgänge des täglichen Lebens in einfacher, fesselnder Weise."

Ferner ist ein Vortrag von Julius Wagner Über den Anfangsunterricht in der Chemie[1] zu nennen. Wagner will nicht, wie es in den meisten Laboratorien üblich ist, damit beginnen, den Schülern die Rkk. beizubringen, die für das qualitative Erkennen und Bestimmen der chemischen Stoffe notwendig sind, sondern er beginnt mit dem Messen und Wägen, mit Versuchen über die Eigenschaften der Stoffe, analytischen Grundoperationen unter Berücksichtigung der in Betracht kommenden physikalischen Einflüsse, schließt daran die Entstehung und Zers. von Stoffen an, d. h. einen präparativen Kursus, worauf einige Gewichts- und Maßanalysen folgen. Thermochemische und elektrochemische Versuche sind mit eingeschlossen. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß dieser Weg schneller zum Ziele führt, als die alte Methode, die ja schließlich nichts anderes war als eine Sammlung unverstandener chemischer Rkk. Wir können daher diesen Vortrag jedem chemischen Lehrer zur Lektüre empfehlen.

Ganz ähnlich verfährt Alexander Smith mit seinen praktischen Übungen zur Einführung in die Chemie[2]. Wir können

1) Verlag von J. A. Barth, Leipzig.
2) Verlag von Braun, Karlsruhe.

die Charakteristik des Buches nicht besser geben, als durch einen kurzen Auszug aus der Vorrede, die F. Haber, der zusammen mit Stöcker das Buch übersetzt hat, demselben voraussendet. Haber hat auf seiner Reise durch Amerika als Sachverständiger der Bunsen-Gesellschaft gefunden, daß der chemische Unterricht für Fortgeschrittenere in Amerika genau so durchgeführt wird wie bei uns, wie ja auch bei weitem die meisten amerikanischen Lehrer ihre chemischen Kenntnisse in Deutschland erworben haben und dadurch zeigen, wie sehr sie die deutsche Methode schätzen. Anders verhält es sich mit dem chemischen Anfangsunterricht. Während man, wie oben schon bemerkt, in Deutschland mit der qualitativen Analyse beginnt, leiten die amerikanischen Lehrer den Unterricht mit Versuchen ein, die dem Anfangskolleg über anorganische Experimentalchemie angeschlossen sind. Was in der Vorlesung gesagt und gezeigt worden ist, erfährt in dem Laboratorium eine ausnehmende Befestigung und Fortbildung dadurch, daß der Schüler die Versuche selbst durcharbeitet. Der Schüler bringt also bei seinem Eintritt in die analytische Tätigkeit eine Menge chemischer Kenntnisse und gesunde chemische Anschauung mit, und verfügt über die nötige manuelle Geschicklichkeit, die ohne Ermüdung erworben ist. Die meisten besseren amerikanischen Unterrichtsstätten arbeiten nach dem vorliegenden Buch, welches, nebenbei gesagt, die physikalisch-chemischen Grundvorstellungen überall berücksichtigt. Der Inhalt besteht aus 25 Kapiteln und enthält eine Reihe von Laboratoriumsübungen, die zum Bekanntwerden mit Appp., mit den einfachen physikalischen und chemischen Arbeitsmethoden, zum Verständnis der Grundgesetze, Lsl-verhältnisse, Ionenrkk. und analytischen Rkk. hinführen. Der Unterrichtsstoff kann nach Berechnung von Haber in etwa 1 $^1/_2$ Semestern erledigt werden, so daß, da der Schüler mit mehr Kenntnis in die analytische Chemie eintritt, die Zeit des chemischen Vorstudiums inkl. der analytischen Chemie nicht länger dauert als nach dem älteren deutschen Verfahren.

Die logarithmischen Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster[1] sind in vierter neuberechneter und erweiterter Auflage erschienen. Die Rechentafeln sind derart verbreitet in unseren chemischen Laboratorien, daß wir uns eine Empfehlung sparen können, es sei nur bemerkt, daß sie von jetzt ab im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben werden. Auch legt Lunge die Zahlen und

1) Verlag von Veit & Co., Leipzig.

Konstt. der Rechentafeln der nächsten Auflage seiner „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" zugrunde. Schließlich ist es für den Wert der Rechentafeln bezeichnend, daß von ihnen französische und englische Ausgaben erschienen sind. Die chemische Welt kann Küster für diese Tafeln äußerst dankbar sein.

Ein sehr brauchbares Buch ist Die elementare anorganische Chemie von James Walker[1] (übersetzt von Margarethe Engelbrecht und Emil Bose). Ein Vorzug der englischen Elementarschulen gegenüber den unsrigen, besonders aber gegenüber dem deutschen Gymnasialunterricht, ist der eingehende Unterricht in den Grundzügen der Chemie. Man läßt dort den Schüler durch experimentelle Arbeit die wichtigsten Erscheinungen der Chemie selber entdecken und führt ihn so auf anregende Weise in dieses Gebiet ein. Der Zweck dieses Buches ist, die auf der Schule gewonnenen Kenntnisse, sowie die vielen chemischen Tatsachen, die dem jungen Studenten im ersten Semester entgegentreten, miteinander zu verknüpfen und den Studenten auf diese Weise in die theoretisch-chemische Denkweise hineinzuführen. Dem Ref. scheint das Buch hierfür durchaus zweckmäßig zu sein. Besonders hervorgehoben sei, daß Vf. es verstanden hat, die neueren Theorien, wie die Diss-theorie, in glücklichster Weise in das Thema hineinzuverarbeiten, so daß das Buch auch für den älteren Chemiker, der sich mit diesen Theorien noch nicht hat befassen können, ein vorzügliches Mittel ist, sich in dieselbe einführen zu lassen. Wir können also den Übersetzern nur lebhaft danken, daß sie dieses treffliche Buch dem deutschlesenden Publikum zugänglich gemacht haben. Wir werden nicht fehlgehen, wenn wir dem Buch große Verbreitung voraussagen und können dies im Interesse unserer Wissenschaft nur wünschen.

Speziell für die organische Chemie von Interesse ist ein Vortrag von Emil Fischer über Die Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe[1]. Der Vortrag, der aus Anlaß der Verleihung des Nobelpreises an den Vf. vor der schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm gehalten wurde, entwickelt in auch dem Laien verständlicher Form die organischen Arbeiten, die zu der organischen Synthese hingeführt haben, und speziell den Gedankengang, der den Vf. zu seiner berühmten Zuckersynthese geführt hat.

Von dem großen Werk Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie von A. Classen (unter Mitwirkung von H. Cloeren)[1] ist der zweite Band erschienen. Dieser zweite Band

1) Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig.

behandelt die qualitative und quantitative Bestimmung der Stoffe O, O_3, H, H_2O_2, S, Cl, Br, J, F, N, Explosivstoffe, A, He, P, B, Si, C, CO, CO_2; Perkarbonate, HCN, Elementaranalyse organischer Verbb.; diese Namen sind zugleich die Kapitelüberschriften. Eine große Menge analytischer Erfahrung ist in dem Buch vereinigt, und vor allen Dingen fällt der große Reichtum an praktischen Winken zur Ausführung der Analysen auf, die zu einem sehr großen Teile der eigenen großen Erfahrung des als Analytiker bekannten Vf. entstammen. Die Tendenz des Buches ist durchaus Praxis, ein herber Mangel ist das Fehlen der wissenschaftlichen Erklärungen der bei der Analyse auftretenden Erscheinungen. Das Buch ist also als Handbuch für den in der Praxis stehenden Chemiker sehr wertvoll, niemals aber als Lehrbuch für den Studierenden geeignet.

Alle diejenigen, die sich für die Anwendung der Chemie auf kosmische Fragen, vor allen Dingen auf die Geschichte der Weltentstehung interessieren, seien auf das vorzügliche Buch von Emil Baur, Chemische Kosmographie[1], hingewiesen. Da das Buch aus Vorlesungen hervorgegangen ist, so ist die Schilderung eine lebhafte und anregende; die Darst. ist wissenschaftlich vollkommen einwandsfrei. Vf. bespricht zunächst das, was wir über die chemischen Vorgänge auf den Fixsternen, von denen ja hauptsächlich nur unsere Sonne der Beobachtung zugänglich geworden ist, durch die spektroskopischen Versuche wissen. Sodann bespricht er die Erkaltung der feuerflüssigen Himmelskörper und die Entstehung der Gesteine durch Ausfrieren vom Standpunkt der Phasenregel, ferner wird auf die anorganische Chemie, z. B. die Bildung der Salzwassermeere, Salzlager usw. eingegangen, und schließlich auf die Entstehung der organischen Körper, soweit die Chemie darüber etwas aussagen kann. Es dürfte kaum einen Naturforscher geben, der sich für dieses Thema nicht lebhaft interessierte und den das Buch nicht bis zu den letzten Seiten intensiv fesselte. Zugleich ist es ein erfreulicher neuer Beweis für die weite Anwendbarkeit der physikalischen Chemie.

Auf dem Gebiete der **Metallurgie** erwähnen wir zunächst eine nützliche und fleißige Zusammenstellung von M. Sack: Bibliographie der Metalllegierungen[2]. Der erste Teil des Buches enthält in fast 900 Nummern eine Aufzählung sämtlicher Arbeiten, die über Legierungen in den verschiedenen Sprachen veröffentlicht sind, und Angabe der Legierungsformeln, die in den betreffenden Arbeiten be-

1) Verlag von Oldenbourg, Berlin.
2) Verlag von Voß, Hamburg-Leipzig.

handelt worden sind. Dieser Zusammenstellung schließt sich ein Register an, in welchem alle vorkommenden Metalle alphabetisch geordnet und mit einem Hinweis auf die betreffende Nummer im ersten Teil versehen sind.

Eine zweite höchst wichtige Neuerscheinung auf dem Gebiete der Metallurgie ist die vom Verein deutscher Eisenhüttenleute herausgegebene gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens [1]. Der erste Teil, von Beckert bearbeitet, enthält die Darst. des Eisens, Darst. des Roheisens, Darst. des schmiedbaren Eisens und Formgebungsarbeiten in einer Fassung, in der sich auch der Laie sehr leicht über alles, was die Eisenhüttenkunde angeht, orientieren kann. Eine Reihe von guten Abbildungen erleichtert das Verständnis. Der zweite von Schrödter bearbeitete Teil beschäftigt sich mit der wirtschaftlichen Bedeutung des Eisengewerbes in den einzelnen Hauptproduktionsländern und bringt statistische Mitteilungen über andere Metalle, über Eisenbahnwesen, Arbeiterverhältnisse usw. Den Schluß bildet eine Zusammenstellung sämtlicher deutschen Eisenwerke. Die Herausgabe eines solchen leichtfaßlichen Werkes ist deshalb mit besonderem Dank zu begrüßen, weil man in Laienkreisen vielfach über die Darst. dieses doch bei weitem wichtigsten und wertvollsten Metalls oft empörend falsche Vorstellungen findet.

Weitaus die bedeutendste Neuerscheinung auf dem Gebiete der Metallurgie ist jedoch das Buch von Bernhard Neumann: Die Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung, nebst ausführlicher Produktions- und Preisstatistik [2]. Da das Buch erst im Jahre 1904 erschienen ist, werden wir eine Besprechung des Inhaltes bis zum nächsten Jahrbuch hinausschieben, möchten aber nicht unterlassen, jetzt schon auf sein Erscheinen hinzuweisen. Es enthält die geschichtlichen Daten über die Entw. der Metallurgie, der einzelnen Metalle, und große Tabellen und Kurventafeln über Produktion und Preise. Wer sich vorderhand über den Inhalt orientieren will, sei auf die Besprechung in der Z. f. Elektroch. **10**. 89 hingewiesen. Dem dort ausgesprochenen guten Urteil über das Buch wird sich jeder anschließen, der darin geblättert hat.

In Bezug auf unsere periodischen Neuerscheinungen, über die das Nähere am Ende unseres Jahrbuches zu finden ist, möge nur erwähnt werden, daß ein von Otto Vogel bearbeitetes Jahrbuch für Eisenhüttenwesen [1] im zweiten Jahrgang erschienen ist,

---

1) Verlag von Bagel, Düsseldorf.
2) Verlag von W. Knapp, Halle.

welches alles das enthält, was auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens im Jahre 1901 geleistet worden ist.

Von dem bekannten Jahrbuch der Chemie ist außer dem 12. Jahrgang, der das Jahr 1902 behandelt, noch ein Generalregister erschienen, welches die Bände 1—10 von 1891—1900 zusammenfaßt.

Aus den Neuerscheinungen über **Physik** erwähnen wir zunächst, daß die 18.—23. Reihe der Experimental Researches von Faraday in Ostwalds Klassikern Nr. 136 und Nr. 140 von A. J. von Öttingen[1] herausgegeben wurden. Über die Wichtigkeit dieser Ausgabe der Faradayschen Arbeiten haben wir im vorigen Jahre gesprochen, so daß wir uns mit diesem Hinweis begnügen können. Außerdem ist in Ostwalds Klassikern Die allgemeine Grundlage einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten im Zustande des Gleichgewichts von K. F. Gauß erschienen (Nr. 135), übersetzt und herausgegeben von Weber. Die Arbeit beschäftigt sich mit der mathematischen Grundlage der Theorie der Kapillarerscheinungen.

Von Interesse ist die Herausgabe der Vorlesungen über Experimentalphysik von A. Kundt durch K. Scheel[2]. Sie entstammen den Jahren 1888—1889. Wer das Glück gehabt hat, den berühmten Physiker und Lehrer Kundt vortragen zu hören, wird das Gefühl haben, daß er seine gesamten physikalischen Kenntnisse nur diesem einen Kolleg verdankt; die Vorlesungen waren derart wirkungsvoll und didaktisch durchdacht, derart hinreißend und fesselnd, seine Experimente derart treffend und beweisend, daß alles spätere Studium, besonders das Selbststudium den Eindrücken gegenüber, die man von Kundt erhalten hat, in den Hintergrund tritt, und daß man noch jetzt, 15 Jahre später, bei allen Gelegenheiten, wo man über ein lange nicht beachtetes Spezialgebiet der Physik etwas liest, immer wieder von dem ausgeht, was man in der Kundtschen Vorlesung gehört hat. Mit größtem Dank werden deshalb alle Schüler Kundts diese Herausgabe seiner Vorlesungen begrüßen. Das Buch ist mit einem Bildnis Kundts versehen und mit einer kurzen Einleitung von G. Schwalbe über das Leben und die Wirksamkeit des großen Physikers. Der Inhalt teilt sich in die Kapitel: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, Elektrizität und Magnetismus, Optik. Die Ausstattung des Buches ist durchaus würdig gehalten und es ist mit einer sehr großen Reihe von Figuren ausgestattet. Zugrunde liegt dieser Ausgabe eine im Auftrage von Kundt fertiggestellte

1) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.
2) Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Nachschrift seiner Vorlesungen, die nur dort geändert ist, wo stilistische Unebenheiten zu beseitigen waren. Ferner sind noch außer den im Manuskript angegebenen Figuren eine weitere Reihe passender eingefügt worden. Der Herausgeber hat davon abgesehen, die neueren Fortschritte der Wissenschaft zu berücksichtigen; doch wäre es vielleicht angebracht gewesen, den Text nach den letzten Vorlesungen von Kundt revidieren zu lassen, da er über manche Einzelheiten gewiß im Jahre 1894 anders gedacht hat, als zu der Zeit, als er diese Vorlesungen niederschreiben ließ. Daß dies nicht geschehen ist, macht das Buch natürlich nicht wertlos für den Studenten von heute, sondern jeder wird durch die Lektüre viel Anregung gewinnen.

Arnold Berliner hat ein Lehrbuch der Experimentalphysik[1] in elementarer Darstellung herausgegeben. Das groß angelegte Buch geht trotz seiner vielen Seitenzahlen inhaltlich nicht über das hinaus, was Mediziner von der Physik wissen müssen und was auch für einen jüngeren Studenten der Physik und Chemie genügt. Es verdient seinen Namen „elementares Lehrbuch" durchaus wegen der außerordentlich klaren Darstellungsweise, die es schwierig macht, das Buch nicht zu verstehen. Vf. teilt sein Thema in folgende Kapitel ein: 1. die allgemeine Lehre von der Bewegung, 2. von dem tropfbar flüssigen Körper, 3. von den gasförmigen Körpern, 4. Wärme, 5. von der Wellenbewegung, 6. die Lehre vom Schall, 7. Elektrizität, 8. die Lehre vom Licht. Die Elektrochemie ist sehr kurz behandelt; Vf. stellt sich darin auf den Boden der Ionentheorie. Das einzige, was Ref. an dem Buch auszusetzen hat, ist, daß Vf. nur mathematische Kenntnisse bis zur Sekunde voraussetzt. Daß er keine Differentialrechnung voraussetzt, ist gewiß für Mediziner notwendig, aber wer das Pensum des Primaners nicht beherrscht, ist auch nicht imstande, die etwas weniger einfachen Begriffe der Physik, wie Spannung, Potential usw. zu erfassen. Sekundaner und Techniker ohne Vorbildung werden das Buch doch kaum lesen können und so hätte Verf. sich durch Voraussetzung der elementaren Mathematik viel Mühe und Arbeit sparen können.

Für den Techniker ohne Vorbildung haben Johann Kleiber und B. Karsten ein Lehrbuch der Physik[2] herausgegeben. Dieses ist durchweg so gehalten, daß auch ein Schüler der Tertia und noch niederer Klassen es verstehen wird, zumal da die Klarheit der Darst.

1) Verlag von G. Fischer, Jena.
2) Verlag von R. Oldenbourg, München.

durch fast 500 gut ausgewählte und anschauliche Figuren wirkungsvoll unterstüzt wird. Ref. kennt wenig elementare Physikbücher, die so geeignet für den ersten Physikunterricht sind.

Als elementares Buch über Elektrizität ist die 3. Auflage des kurzen Abrisses der Elektrizität von B. Graetz[1] zu nennen. Das Buch ist deswegen entstanden, weil das bekannte große Werk über Elektrizität desselben Vf., das bereits in der 10. Doppelauflage erschienen ist, zu umfangreich geworden ist und deshalb für einen Leserkreis, der sich nur über die allerwichtigsten Sätze der Elektrizitätslehre informieren will, eine kürzere Darst. wünschenswert wurde. Bemerkenswert ist, daß Vf. sich von dem geschichtlichen Darst-weg, der mit der Reibungselektrizität beginnt, loslöst, und die galvanische Stromerzeugung an erste Stelle setzt. Ferner hat Vf. versucht, die elektrischen Erscheinungen durchweg als Bewegungs- oder Zustandserscheinungen des Äthers aufzufassen, ohne sich auf spezielle Hypothesen einzulassen. Eine Trennung zwischen wissenschaftlicher Lehre und ihrer Anwendung ist nicht gemacht. Wer das große Werk des Vf. kennt, für den ist eine Empfehlung dieses kleineren Buches nicht mehr nötig; es gehört zu dem Besten, was wir auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre überhaupt haben.

A. A. Noyes hat ein Buch The General Principles of Physical Science[2] verfaßt, welches eine Darst. der allgemeinen Begriffe der chemischen Wissenschaft bezweckt. Das Buch behandelt die Kapitel: 1. Gegenstand, Methode und Einteilung der exakten Wissenschaften, 2. die Fundamentalbegriffe der Physik, Zeit, Raum, Materie und Energie, 3. die allgemeinen Gesetze der Materie, Zustandsgleichungen, Verbindungsgesetze, 4. die Gesetze der Energie und die beiden Hauptsätze der Thermodynamik. Das Buch soll den Studierenden der physikalischen Chemie helfen, sich für den Eintritt in die wissenschaftliche Chemie durch Kennenlernen der Grundbegriffe vorzubereiten. Die Darst. ist klar und einfach, so daß es dem englisch lesenden Publikum bestens empfohlen werden kann.

Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome von Johannes Stark[3] behandelt die Kapitel: 1. Prinzip der elektrischen Dissoziierung und Leitung in Gasen, Elektrolyten und Metallen, 2. die Ursache und Natur der Radioaktivität, 3. Entstehung von Helium aus Radium, 4. ergänzende Bemerkungen. Vf. ist auf diesem Gebiete selber eifriger Forscher, so daß man die Zuverlässig-

---

1) Verlag von J. Engelhorn, Stuttgart.
2) Verlag von Henri Holt & Co., New York.
3) Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

keit der Darst. voraussetzen kann; speziell für den Elektrochemiker dürfte es interessant sein, diese Forschungsergebnisse, die wahrscheinlich ein neues Licht auf die Vorgänge bei der Elektrolyse zu werfen bestimmt sind, in kurzer und guter Darst. kennen zu lernen.

Schließlich erwähnen wir noch ein Buch von B. Donath, Die Einrichtungen zur Erzeugung von Röntgenstrahlen[1]. Das Buch enthält die Darst. unserer wissenschaftlichen Kenntnisse auf dem Gebiete der Strahlung und gibt eine mit vielen Figuren erläuterte Erklärung der verschiedenen, vor allem medizinischen Anwendungen der Röntgenstrahlen.

Zusammenfassende Veröffentlichungen. — Aus der großen Anzahl der zusammenfassenden Vorträge und Artikel über Elektrochemie berichten wir nur über die wichtigsten. Diejenigen, die sich speziell mit der Diss-theorie befassen, werden unter dem Kapitel „Dissoziationstheorie“ besprochen werden.

P. Rohland[2] behandelt in einem Artikel über den Einfluß der physikalisch-chemischen Gesetze auf einige Aufgaben und Probleme der anorganischen Chemie die Frage, in welcher Weise der Einfluß der physikalisch-chemischen Gesetze auf einige ältere und neuere Aufgaben und Fragen der anorganischen Chemie sich geltend gemacht hat. Es werden die Rkk. unter festen Substanzen, die Chemie der hohen Tempp., die Katalyse, Radioaktivität und die Elektroaffinitätstheorie besprochen.

Albert Neuburger hat einen Zyklus von Arbeiten über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Elektrochemie im Berichtsjahre begonnen[3]. Der erste Abschnitt bringt in sachgemäßer Darst. die Anfänge der elektrochemischen Wissenschaft bis 1820. Darauf folgen die elektrochemischen Theorien bis Faraday, und zwar diejenigen von Davy, Berzelius und von Grotthus, welch letztere aber mit der von Fourcroy, dessen Schüler Grotthus vor Veröffentlichung seiner Theorie gewesen ist, identisch sei. Die Theorie von Berzelius wird eingehend behandelt, indem die wichtigsten Arbeiten dieses Forschers z. T. im Auszug, z. T. in extenso abgedruckt werden.

Eine Veröffentlichung von F. Haber über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten

1) Verlag von Reuter & Reinhard, Berlin.
2) Z. angew. Chem. **16**. 245—251.
3) Elektroch. Z. **10**. 46—55, 177—183, 208—212.

Staaten[1] haben wir bereits S. 8 erwähnt. Nach Mitteilungen über den elektrochemischen Unterricht in Amerika bespricht Vf. die einzelnen elektrochemischen Werke, die er auf seiner Reise kennen gelernt hat, z. B. Darlings Na-Prozeß, Kraftübertragungsanlage San Francisco, Gold- u. Silberraffination in Denver, elektrostatische Erzscheidung in Denver, CS_2-Darst. in Penn Yan, Beschreibung der Niagaraanlage, Betrachtungen über Kraftkosten dort und anderswo, Vorteile der Lage des Niagarafalls, Kraftverteilung auf die einzelnen Anlagen, Verfahren der einzelnen Werke, z. B. Union Carbide Co. (CaC_2), Wilson Carbide Co. (CaC_2), Pittsburg Reduction Co. (Al), Al-Anlage in Shawinigan-Falls, Ferrochromfabrikation der Wilson Aluminium Co. in Kanawha-Falls und Holcomb Rock, Mangankupfer der Cowles Electric Smelting and Aluminium Co. in Lockport, Acker Process Co. in Niagara-Falls (Elektrolyse von geschmolzenem NaCl), Kochsalzzerlegungsindustrie Amerikas, Carborundum- und Graphit-Werke nach Acheson, Gewinnung von BaO aus $BaSO_4$ nach Bradley und Jacobs der United Barium-Co., Pb-Gewinnung der Electrical Lead Reduction Co., Bauxitschmelze der Norton Emery Wheel Co., Salpetersäure-Darstellung der Atmospheric Products Co. in Niagara, Cu-Raffination an verschiedenen Stellen, Pb-Raffination, Raffination von Nickelkupfer, CS_2-Fabrikation nach Taylor. Man sieht, daß die Ergebnisse der Reise Habers äußerst reich und interessant sind. Besonders möge auf die reichhaltige Zugabe trefflich ausgewählter Figuren hingewiesen werden. Die Einzelheiten werden unter den betr. Kapiteln des Jahrbuches eingehender besprochen.

H. Danneel[2] veröffentlichte eine Schrift über die Elektrochemie und die Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigsten Metalle auf der Ausstellung in Düsseldorf. Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über die Industrie der auf der Ausstellung vertretenen Provinzen Deutschlands, einen Auszug aus dem Festbericht der Aachener Hochschule, aus welchem der Bericht des elektrometallurgischen Laboratoriums von Borchers naturgemäß besonders berücksichtigt ist, bespricht die Meßinstrumente von Hartmann und Braun, Platinöfen von Heraeus, Gaskraftmaschinen. Der dritte Abschnitt enthält Abbildungen

---

1) Z. Elektroch. **9**. 291—303, 347—370, 379—406.

2) Z. Elektroch. **8**. 631—632, 733—748, 808—815, 822—828; **9**. 47—57, 69—75, 97—107, 119—128, 139—145; als Broschüre erschienen in vermehrter Auflage bei W. Knapp, Halle.

und Beschreibungen der dort ausgestellten Erzaufbereitungsanlagen, der vierte die Erzförderung und Metallgewinnung in den versch. Bergwerken und Hütten des Ausstellungsgebietes, der fünfte die Metallverarbeitung und -verwendung (Galvanoplastik, Elmores Kupferröhren, Akkk., Aluminothermie, Al-Schweißverfahren und Al-Appp.), anorganische Chemie, elektrische Beleuchtung. Einzelheiten siehe z. T. im vorigen Jahrbuche.

K. Elbs bespricht in einer Arbeit Die sekundären chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse[1] die sog. sekundären Erscheinungen, wie die Chloratbildung, Bildung von Überschwefelsäure, Chromsäureregeneration, organische Reduktion und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse.

In einem Vortrag über die Bedeutung der Elektrolyse für die Herstellung anorganischer Verbindungen gibt F. Förster[2] eine Zusammenstellung über die wichtigsten Fälle, bei denen die Elektrolyse wäss. Lsgg. in präparativer Hinsicht der anorganischen Chemie nützlich war. Am Schluß des Vortrages wurde am Beispiel der elektrolytischen Perchloratbildung auf die Wichtigkeit der Vergleichung der Wege hingewiesen, auf denen ein Körper einmal durch Elektrolyse und zweitens durch rein chemische Vorgänge entsteht.

R. Brandeis hielt einen Vortrag über die Anwendung der Elektrolyse in der Industrie der anorganischen Produkte[3]. Vf. beschäftigt sich zunächst mit den prinzipiellen Unterschieden im Ausbau der theoretischen und praktischen Elektrochemie und betrachtet die Gründe, die die technische Elektrochemie zu dem gemacht haben, was sie geworden ist. Neue wirklich brauchbare Verfahren sind in letzter Zeit verhältnismäßig wenig entstanden. Vf. bespricht einzelne Verfahren der Technik, Gewinnung von H_2, O_2, Br_2, Cl_2, sodann die Elektrometallurgie (Al, Cu, Ni, Au) und schließlich die Chlorat-Ind.

Über die Bedeutung der Elektrolyse für die präparative organische Chemie lautet ein ausführlicher Vortrag von K. Elbs[4]. Die Verwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie ist sehr viel beschränkter als in der anorganischen. Es kommen für die präparative Elektrochemie organischer Stoffe hauptsächlich drei Gebiete in Betracht, nämlich: Die Elektrolyse organischer Säuren, die elektrochemische Oxydation und die elektrochemische Reduktion. Von diesen ist bisher nur die letztere in größerem Maß-

1) Z. angew. Chem. **16**. 290—292.
2) Z. Elektroch. **9**. 634—635.
3) Ib. **9**. 635—636.
4) Ib. **9**. 727—728.

stabe in der Technik angewandt worden, denn der Oxydation stehen sehr viele Schwierigkeiten entgegen, und die Elektrolyse der Säuren dürfte vielleicht nie eine größere Bedeutung gewinnen. Vf. bespricht eine Reihe von typischen elektrochemischen Rkk. in der organischen Chemie. Das umfangreichste Gebiet ist die Reduktion der aromatischen Nitrokörper und diejenige der Karbonylgruppen. Wegen der Einzelheiten sei auf das Kapitel organische Elektrochemie verwiesen.

M. Buchner beschränkt sich in einem Vortrag über die Bedeutung der Elektrochemie für organische Technik[1] auf die elektrochemischen Hilfsarbeiten für die organische Technik. Über die Einzelheiten der Elektrolyse organischer Verbindungen ist wenig in die Öffentlichkeit gedrungen. Er bespricht z. B. die Darst. des für organische Zwecke gebrauchten Cl_2 und Na, die Regeneration oxydierender Stoffe, Gewinnung des H_2 usw. Zur Veranschaulichung, in welcher Weise die Elektrolyse befähigt ist, bis jetzt nutzlos abfallende Stoffe, und insbesondere die bei der chemischen Rk. in Form von Wärme frei werdende Energie wirtschaftlich auszunutzen, führt Vf. folgendes Beispiel an: Deutschland fabriziert alljährlich 50000 t Chlorkalk durch Zers. der Alkalichloride, dabei entstehen 500 t H_2. Verbrennt man mit diesem den Sauerstoff aromatischer Nitrokörper, so erhält man nicht nur 17 Milliarden kg Kalorien, mit welchen man die Elektrolyseure heizen kann, sondern es können auch 9000000 kg Anilin auf diese Weise gewonnen werden, d. h. $^3/_4$ des Weltverbrauchs, und gleichzeitig würden 11000000 kg des bis jetzt zur Reduktion gebrauchten Fe gespart werden.

In einem Vortrag über die quantitative Fällung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse[2] besprechen H. Nissenson und H. Danneel den heutigen Stand der elektroanalytischen Kunst. Nissenson gibt eine Reihe von Methoden an, die sich in der metallurgischen Großtechnik bisher bewährt haben; Danneel bespricht die Fragen, die in der analytischen Chemie vor allen Dingen zu bearbeiten sind. Zum Schluß beschäftigt er sich mit den Gründen der schwammigen Abscheidung von Metallen. Einzelheiten siehe in den betreffenden Kapiteln[3].

J. Izart bespricht in einer Arbeit Der Akkumulator und die Elektrochemie[4] das Faradaysche Gesetz und den Nutzeffekt des Akk. Etwas Neues bringt er nicht.

1) Z. Elektroch. 9. 728—731.

2) Ib. 9. 760—765.

3) Die letztgenannten fünf Vorträge werden in einer zusammengebundenen Broschüre demnächst erscheinen.

4) Electricien 25. 86—88.

M. Mugdan erklärt in seinem Artikel Über galvanische Elemente[1] in einer allgemeinverständlich gehaltenen Einleitung die Wirkungsweise und das Wesen eines galvanischen Elementes, bespricht die bekannten galvanischen Elemente, und befaßt sich dann eingehend mit dem Brennstoffelement. Eingehenderes siehe im Kapitel über elektrische Energie.

Wir erwähnen noch eine Reihe von Artikeln, die sich mit den Fortschritten der Elektrochemie im Jahre 1902 befassen. E. Abel stellt die wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen Elektrochemie[2] mit kurzer Inhaltsangabe nach einer sehr übersichtlichen Disposition zusammen. — L. Gourwitsch behandelt in einem Artikel Über die Fortschritte der Elektrochemie und Elektrometallurgie im Jahre 1902[3] die Akkk., die anorganischen Verbindungen, Ozon, Reduktionsvorgänge, Alkalichloridelektrolyse, Persulfatbildung, Carbidbildung, Na-Gewinnung, Gewinnung von Erdalkalimetallen, Al, Zn, Fe, Cu, Pb, ferner die für die technische Elektrometallurgie wichtigen experimentellen Untersuchungen und die organische Elektrochemie nebst Appp. — H. Borns hat auch in diesem Jahre eine sachgemäße Veröffentlichung über die Elektrochemie im Jahre 1902[4] gegeben. — M. Krüger[5] ebenso. — V. Engelhardt beginnt eine Reihe zusammenfassender Veröffentlichungen über Elektrochemie[6].

Wie im Vorjahre, so sind auch in diesem Jahre eine große Anzahl von vierteljährlichen Berichten über wissenschaftliche und technische Chemie in der trefflich redigierten „Chemischen Zeitschrift“ erschienen. Für uns von besonderer Wichtigkeit sind die laufenden Mitteilungen von G. Bodlaender Über die Fortschritte der physikalischen Chemie[7] und von demselben Vf. Arbeiten über chemische Gleichgewichte[8], ferner von E. Cohen Über Thermochemie[9]. — Ebenfalls wichtig für uns sind die Berichte von K. A. Hofmann über anorganische Chemie[10], diejenigen von Gustav Rauter über anorganische Großindustrie[11] und von B. Neumann über

---

1) Chem. Z. **3**. 394—396, 425—427.
2) Z. angew. Chem. **16**. 297—304.
3) Elektritschestwo **24**. 212—216, 231—235.
4) Chem. Ind. **26**. 452—462, 513—520, 541—548, 562—571.
5) Elektroch. Z. **9**. 218—222, 242—246; **10**. 8—17.
6) Z. d. österr. Ing.- u. Arch.-Vereins **55**. Beilage 71—72.
7) Chem. Z. **2**. 427—429, 459—461.
8) Ib. **3**. 102—106.
9) Ib. **2**. 728—729.
10) Ib. **2**. 268—270, **3**. 1—4, 33—34.
11) Ib. **3**. 39—42, 163—167.

Metallurgie und Hüttenkunde[1]. — Erwähnt seien noch Berichte von L. Medicus über analytische Chemie[2], von C. Dralle über Glasindustrie[3], von F. Russig über Teerprodukte[4], von A. Werner über metallorganische Verbindungen[5] und von G. Kaßner über pharmazeutische Präparate[6] usw. Die meisten unserer Leser dürften diese Veröffentlichungen von Augenschein kennen und es ist deshalb nicht nötig, auf den Wert und die Zuverlässigkeit derselben noch besonders hinzuweisen.

Apparate und Methoden.

Methoden. — Kurt Arndt bespricht in einer Arbeit über physikalisch-chemische Messungen[7] die Vorteile physikalischer Meßmethoden für chemische Fragen und zählt eine Anzahl solcher Methoden auf, sie zum Teil eingehend besprechend. Da der Aufsatz für Chemiker geschrieben ist, die der physikalischen Chemie ferner stehen, bietet er unseren Lesern nichts Neues.

Franz Fischer bespricht in einer Arbeit Über die Messung von Potentialdifferenzen mittels Telephon als Nullinstrument[8] eine Methode, um Messungen von EMK, sowie auch von Widd. mit dem Telephon auszuführen. Die Methode wird aus der Versuchsordnung ohne weiteres klar. In Fig. 1 ist E der Arbeitsakk., a—b der Brückendraht. S ist ein Stromschlüssel, T das Telephon, w ein Widerstand zur Dämpfung der Stromstärke und L

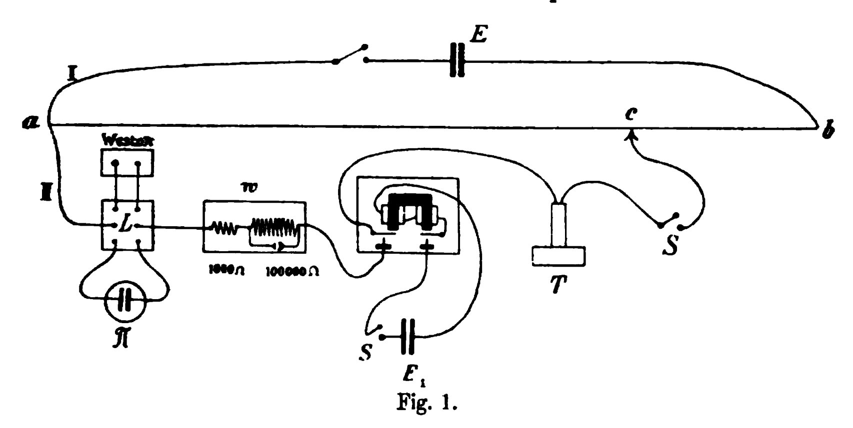


Fig. 1.

1) Chem. Z. 2. 666—669; 3. 196—201.
2) Ib. 3. 8—12, 193—196.
3) Ib. 3. 201—204.
4) Ib. 3. 209—213.
5) Ib. 3. 4—8, 34—39.
6) Chem. Z. 3. 43—44.
7) Z. angew. Chem. 16. 1245—1254.
8) Z. Elektroch. 9. 18—22.

eine Wippe, die entweder die zu messende EMK, oder ein Westonelement einzuschalten bestimmt ist. Zwischen T und w liegt der Unterbrecher, der in Fig. 2 abgebildet ist. Durch den mittels einer fremden Stromquelle getriebenen Unterbrecher r_1 wird der Hufeisenmagnet fortwährend ummagnetisiert, und infolgedessen gerät die Feder r_2 in Schwingungen und verursacht Unterbrechungen des Meßstromes, die im Telephon zu hören sind. Vf. erreicht dadurch eine sehr viel kleinere Beanspruchung der zu messenden Stromquellen.

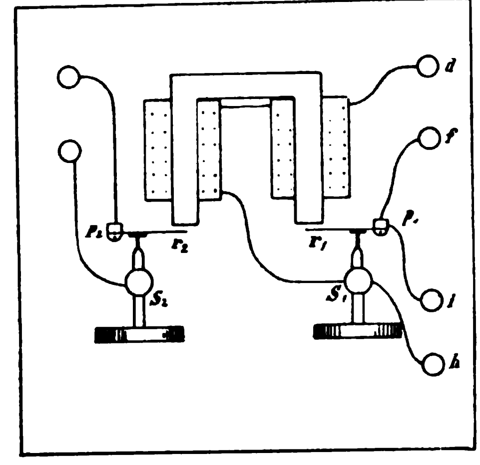


Fig. 2.

Auf ähnliche Weise benutzt Vf. das Telephon zu Messungen von Metallwiderständen mit Hilfe von Gleichstrom. Die vom Vf. mitgeteilten Zahlen zeigen die gute Brauchbarkeit des App.

W. Scharf beschreibt ein Telephon zum Nachweis schwacher Ströme[1]. Das Telephon wird direkt ohne Kondensator an die Sekundärleitung eines Induktoriums angeschlossen. Die zu untersuchenden kleinen Ströme fließen durch die Primärleitung und werden durch Bewegen der Feder des Unterbrechers mit der Hand unterbrochen. Wenn man den Unterbrecher recht empfindlich einstellt und ihm irgendwelche regelmäßigen Erschütterungen erteilt, z. B. durch ein Uhrwerk, so gibt das Telephon sehr deutliche Töne auch bei sehr kleinen Strömen. Auch kann man durch Befestigung kleiner Spiegel auf der Membran eines starken Telephons die Schwingungen derselben projizieren oder photographieren. Vf. bestimmt auf diese Weise schwache Thermoströme oder die elektromotorische Wirksamkeit sonstiger schwacher Stromquellen.

Zum Schluß erwähnen wir noch eine Arbeit von A. H. Sirks Über die Vorteile der Metallätzung mittels des elektrischen Stromes[3]. Gewöhnlich wird für metallographische Zwecke das

1) Z. phys. u. chem. Unt. **15**. 93—94. [1902.]
2) Electrician **50**. 1058—1059; Beibl. Ann. Phys. **28**. 140.
3) Verh. k. Akad. van Wetens. **1902/03**. 217—223.

Metall durch Anlauffarben oder durch chemisch einwirkende Stoffe geätzt. Vf. weist darauf hin, daß das Ätzen besser durch anodische Auflsg. gelingt. Man kann bekanntlich auf diese Weise bestimmte Legierungen isolieren, die als sogenannter anodischer Schlamm zurückbleiben.

Meßinstrumente. — A. Raps gibt in einem Vortrag über elektrische Messungen und Meßinstrumente[1] Abbildungen einer Anzahl von Typen von Meßinstrumenten und theoretische Erläuterungen dazu. — C. D. Haskins gibt eine allgemeine Übersicht über die landläufigen Konstruktionen von elektrischen Meßinstrumenten[2]. — Aliamet bespricht die neuen Meßapparate nach dem System Richards[3]. — T. Pausert beschreibt eine große Anzahl von Weston-Galvanometern zur direkten Ablesung von Gleich- und Wechselströmen[4]. — H. Danneel beschreibt Meßinstrumente von Hartmann und Braun auf der Düsseldorfer Ausstellung. — H. Armagnat bespricht eine Anzahl von Registrierapparaten von Carpentier[5].

Galvanometer. — W. Jäger kommt in einer Arbeit Die Empfindlichkeit des Drehspulengalvanometers im aperiodischen Grenzfall[6] durch mathematische Ableitungen und durch Versuche zu folgenden Schlüssen. Man kann nicht allgemein sagen, daß das Nadelgalvanometer wesentlich empfindlicher sei, als das Drehspulengalvanometer. Für größere Schwingungsdauer ist es diesem zurzeit noch überlegen. Wenn auch die zurzeit erhältlichen Drehspuleninstrumente günstig konstruiert sind, so ist man doch noch nicht an die Grenze der Leistungsfähigkeit gelangt.

Elektrolytisches Galvanometer nennt R. Heilbrun[7] eine Anordnung, in welcher ein spiralförmig gewundenes Glasrohr, gefüllt mit einem Elektrolyten, eine Magnetnadel umgibt. Schickt man durch das Glasrohr einen Strom, so wird naturgemäß die Magnetnadel abgelenkt. Große Empfindlichkeiten sind natürlich an einem solchen App. nicht zu erwarten. Abbildungen desselben vergl. Z. Elektroch.[8]

1) Z. österr. Ing.- u. Arch.-Vereins **65**. Beilage 103—120.
2) J. Frankl. Inst. **155**. 82—103.
3) Ecl. el. **26**. 353—356.
4) Ib. **35**. 405—418.
5) Ib. **35**. 401—405
6) Z. Instrum. **23**. 353—360.
7) Z. Elektroch. **9**. 111—114.
8) Z. Elektroch. **9**. 111—114.

Watson[1] (Bemerkung über Herstellung von Galvanometerspiegeln) folgte der Anregung Lord Raleighs und Professor Threlfalls, daß es besser ist, anstatt die Empfindlichkeit von Galvanometern zu erhöhen, diejenige der optischen Hilfsappp. zu verbessern. Er fertigte deshalb einen Spiegel an, der statt des Glases aus Quarz bestand und dessen Metallbelag Platin war. Er beschreibt die Herstellung solcher Spiegel genauer.

Das neue Galvanometer von W. Einthoven[2] ist ein Saitengalvanometer, bestehend aus einem in einem magnetischen Felde liegenden versilberten Quarzfaden, der nach einer Seite abweicht, wenn er von Strom durchflossen wird; die Abweichung wird mittels eines Mikroskopes mit Okularmikrometer beobachtet. Das verwendete Magnetfeld hat 20000—23000 CGS-Einheiten. Der Quarzfaden ist 2,4 μ dick. Vf. erhielt so einen Ausschlag von 1 mm auf 10^{-11} A.

Ein sehr einfaches Demonstrationshitzinstrument beschreibt L. Kann[3]. Ein 0,5—0,6 mm dicker Eisendraht (am einfachsten nimmt man Blumendraht) wird an einer Seite befestigt und an der anderen über eine kleine Rolle geschlungen und dahinter mit einem Gewicht gespannt. Dehnt sich bei Stromdurchgang der Fe-Draht wegen der Jouleschen Wärme, so dreht sich die Rolle um ihre Achse und diese Drehung wird durch einen an ihr befestigten Zeiger der Beobachtung zugänglich gemacht.

Voltameter. — Über die Silbervoltameter vgl. das Kapitel: Elektrolyse: Vorgänge an den Kathoden. — Hier sei nur eine Polemik zwischen W. Pfanhauser[4] und G. Langbein[5] erwähnt, die sich um die Neuheit der Pfanhauserschen und Langbeinschen Voltameterwaagen dreht.

Elektrometer. — F. Harms gibt eine mathematische Deduktion über Elektrometerkapazitäten und bespricht die Verwendung von Elektrometern zur Messung von Elektrizitätsmengen[6]. Man hat in neuerer Zeit zur Messung von Elektrizitätsmengen vielfach die Elektrometer benutzt, unter der stillschweigenden Annahme, daß der Ausschlag des Elektrometers der auf seine Quadranten ge-

1) Chem. News. 87. 250.
2) Ann. Phys. (4) **12**. 1059—1071.
3) Z. phys. u. chem. Unt. **15**. 286 [1902]
4) Z. Elektroch. **9**. 860—863, 983—984.
5) Ib. **9**. 923—927.
6) Ann. Phys. **10**. (4) 816—829.

brachten Elektrizitätsmenge proportional ist. Diese Annahme trifft aber nicht streng das Richtige. Vf. berechnet die richtige Beziehung zwischen beiden Größen sowohl für gewöhnliche Quadrantenelektrometer, wie auch für Goldblattelektrometer.

In einer Arbeit elektrometrische Untersuchungen[1] entw. E. Orlich die Theorie von Gouy[2] über den Ablenkungswinkel der Nadel eines Quadrantenelektrometers. Die Formel von Gouy ist eine Berichtigung der alten Maxwellschen Formel, in welcher nicht berücksichtigt war, daß für den Fall der Nadelschaltung bei der Ablenkung der Nadel elektrostatische Richtkräfte auftreten müssen. Vf. bestätigt die Theorie von Gouy an einem Elektrometer Hallwachsscher Konstruktion und bestimmt die Konstt. dieses App. Zum Schluß wird die Verwendung des Elektrometers für Wechselstrommessungen an einem Beispiel gezeigt.

Widerstände. — Ein neues Widerstandsgefäß von Mathias Cantor[3] besteht aus drei Kugeln, von welchen die beiden unteren je 30 ccm, die oberste etwa 80 ccm Inhalt hat; sie sind durch zwei Röhren von je 40 mm Länge und 8 mm innerer lichter Weite miteinander verbunden (Fig. 3). Die Röhren sind in $^1/_{10}$ ccm geteilt, und $^1/_8$ eines Teiles kann noch geschätzt werden. In die unterste Kugel sind die Elektroden, Platinscheiben von 20 mm Durchmesser und 0,12 mm Dicke mittels Glaskrallen fest eingeschmolzen. Zwei Platindrähte führen durch oben und unten zugeschmolzene Glasröhren zu den in den Hartgummiträger H eingelassenen Kupferzapfen Z, die in Quecksilbernäpfe tauchen, welche in geeigneter Weise am Thermostaten anzubringen sind. Man kann so das Gefäß leicht herausheben,

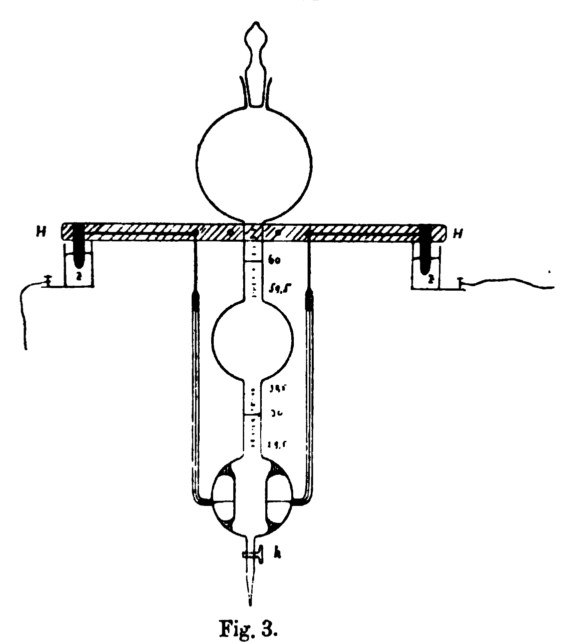


Fig. 3.

1) Z. Instrum. 1903. 97—113.
2) J. de phys. 7. 97, 1888.
3) Z. Elektroch. 9. 922.

ohne die von den Näpfen zum Meßapp. führende Verb. zu stören. In die unterste Kugel bis 30 ccm kommt die konzentrierteste Lsg., durch Auffüllen der zweiten Kugel bis zu 60 ccm, Entleeren beider in die oberste und Schütteln wird die Lsg. auf das doppelte Vol. gebracht und sodann durch den Hahn *h* wieder bis auf 30 ccm abgelassen. Die beim Mischen entstehende Vol-änderung kann berücksichtigt werden. Da die Röhren auch ober- und unterhalb von 30 und 60 ccm geteilt sind, so kann auch dann noch eine Meßreihe fortgesetzt werden, wenn durch einen Fehler beim Zu- oder Abfüllen nicht genau diese Volumina eingehalten wurden[1].

A. C. Longden (Kohlenwiderstände)[2] beschreibt zwei Methoden zur Anfertigung von Kohlenwiderständen; bei der ersten mischt er Zuckerkohle mit Ton und glüht, bei der zweiten versilbert er einen Glasstreifen an den Enden und berußt ihn. Der Ruß wird mit Alkoholdampf behandelt und dann überlackiert. Die Widd. sind aber nicht sehr konst., die zweite Art ist noch die bessere.

W. Knobloch (Die Herstellung von Widerständen für Präzisions- und technische Meßapparate mit Berücksichtigung einer Methode zur Justierung kleiner Widerstände[3]), beschreibt die Herst. von technischen und Präzisionswidd. Kleine Widd. unter 10 Ω werden gewöhnlich dadurch abgeglichen, daß man sie größer macht und durch einen Nebenschluß den Wid. verringert, bis sie normalwertig sind. Vf. hält dieses Vorgehen nicht für praktisch, sondern er macht die Widd. etwas kleiner und bringt sie durch Abschaben der Drahtenden auf den gewünschten Wert. Vf. gibt nach der Besprechung der Vorteile von Glimmerwidd. und der sogenannten „Chaperon-Wickelung“ eine Tabelle über Stärke, Länge, Beanspruchung von Manganinwidd.

W. Jäger über die in der Darstellung und Festhaltung des elektrischen Widerstandsmaßes erreichbare Genauigkeit[4]. In der Reichsanstalt sind eine große Reihe von Manganinwidd. mit der Quecksilbereinheit verglichen und die Erfahrungen bezügl. der Herst. und Reproduzierbarkeit der Hg-Einheit und der Konstanz der Manganinwidd. zusammenfassend mitgeteilt worden. Um eine Genauigkeit von 10^{-5} für die Quecksilbernormalröhre zu erhalten, wurde ihre Länge auf 0,01 mm gemessen und das Hg auf etwa 0,1 mg aus-

1) Der Glasapp. wird vom Glasbläser Kramer in Freiburg (Baden) gefertigt.

2) Phys. Rev. **15**. 355—365; Beibl. Ann. Phys. **28**. 68.

3) Mech. **11**. 1—4, 15—17, 27—28; Beibl. Ann. Phys. **28**. 68.

4) Phys. Ges. **36**. 544—548.

gewogen. Reinigt man nach jeder Füllung sorgfältig die Röhre und füllt dieselbe im Vakuum mit Hg, so kann man die elektrische Vergleichung mit der Sicherheit von 1 : 100 000 ausführen. Die Abweichungen erreichen höchstens 2 : 100 000 und auf diese Genauigkeit ist auch die Quecksilbernormale reproduzierbar. Die meisten Manganinwidd. hatten sich in zehn Jahren kaum nachweisbar geändert.

St. Lindeck, Über die Haltbarkeit von kleinen Widerständen aus Manganinblech im praktischen Gebrauch[1]. Kleine Widd. von 0,01 Ohm und weniger, die 2—5 Jahre im Gebrauch gewesen sind, wurden nachgeprüft. Bei 26 von den Widd. lag die Änderung unterhalb 0,05 %, zwei zeigten Abweichungen von mehr als 0,1 %.

W. Volkmann, Nebenschlußkasten zum Drehspulengalvanometer[2]. Die Drehspulengalvanometer kommen immer mehr auf, weil sie nicht an dem Fehler leiden, durch die großen städtischen Elektrizitätsverzweigungen gestört zu werden. Um die Empfindlichkeit derselben zu variieren, muß man eine solche Anordnung anwenden, daß die Dämpfung des Instrumentes nicht leidet und der Wid. des Stromkreises unverändert bleibt. Vf. berechnet einen Wid-kasten, der als Nebenschluß die Empfindlichkeit auf 1 : n herabsetzt und die beiden obigen Bedingungen erfüllt. In Fig. 4 ist *W* ein Wid., der so abgeglichen ist, daß er ein möglichst günstiges Dämpfungsverhältnis hervorbringt und nicht sehr versch. von dem Wid. des Galvanometers *G* ist. Wie die Fig. zeigt, sind neun Widd. so angeordnet, daß man durch Stöpselung acht versch. Empfindlichkeiten erreichen kann; s. folgende Tabelle.

Fig. 4.

Stöpsel in	Empfindlichkeit
2 4 6	1
1 4 6	10^{-1}
2 3 6	10^{-2}
1 3 6	10^{-3}
2 4 5	10^{-4}
1 4 5	10^{-5}
2 3 5	10^{-6}
1 3 5	10^{-7}

1) Z. Instrum. **23**. 1, 1903.

2) Ann. Phys. **10**. 217—221.

R. A. Lehfeldt, Ein Widerstandskomparator[1]. Vf. setzt den Brückenzweigen an den Enden $^{10}/_{10}$ Ω zu, die Zweige selbst haben 99 Ω, so daß die Kontaktverschiebung um $^{1}/_{10}$ Ω das Widverhältnis um $^{1}/_{1000}$ abändert; zwischen zwei Einstellungen wird dann interpoliert. Ist das Galvanometer so empfindlich, daß es die Interpolation auf $^{1}/_{100}$ zuläßt, so erhält man eine Genauigkeit von $^{1}/_{100000}$.

Otto Wolff, Kompensationsapparat mit Meßbrücke[2]. Ein Feussnerscher Kompensationsapp., auf welchem alle Schaltungen mit Kurbeln ausgeführt werden, der die gemessene Spannung ohne Rechnung abzulesen gestattet und mit welchem gleichzeitig eine Wheatstonesche Brücke verbunden ist. Ein ähnlicher App. ist bereits von Thiermann[3] und von Danneel beschrieben worden.

H. Danneel[4] und M. Edelmann haben einen Kompensationsapparat konstruiert, der auf der im Jahrb. **8**. 233 angegebenen schematischen Anordnung von Bodländer fußt. Die Anordnung ist so getroffen, daß der App. sowohl zur direkten Ablesung von $^{1}/_{1000}$ Volt geeignet ist, als auch zur direkten Bestimmung von Widd. dienen kann. Der Kompensator wird von Edelmann geliefert.

P. Heyck, Ein neuer Schulkompensator[5]. Der Kompensator ist eine Nachbildung des Feussnerschen App., die so angeordnet ist, daß man die Verb-drähte ohne weiteres von oben erkennen kann. Die Widd. 9:1000, 9:100, 9:10 und 10:1 Ohm sind mit vier Schleifkontakten in einer Reihe angeordnet. Vf. bespricht die Anwendbarkeit des Kompensators. Der Meßbereich beträgt 1—100, resp. 0,01—1 Volt, jenachdem, ob für einfache oder für doppelte Kompensation geschaltet ist.

Unterbrecher. — Einen einfachen Unterbrecher für Leitfähigkeitsbestimmungen beschreibt C. W. Kanolt[6]. Der Unterbrecher ist in Fig. 5 abgebildet. Zwischen AA ist ein Neusilberdraht ausgespannt, der bei C einen kleinen Knopf trägt. Durch das Luftgebläse D wird der Draht in Schwingung versetzt, und es entstehen so zwischen dem Quecksilberbecher B und dem in der Mitte an den Neusilberdraht angelöteten Platinstift schnelle Unterbrechungen. Hat

---

1) Phil. Mag. (6) **5**. 672—674; Beibl. Ann. Phys. **28**. 68.

2) Z. Instrum. **23**. 301—304.

3) Ib. **22**. 224 (1902).

4) S. Borchers: Das neue Institut f. Metallhüttenwesen, Verlag von W. Knapp, Halle a. S. (S. 56).

5) Mechan. **10**. 255—258 (1902).

6) Z. Elektroch. **9**. 415—416.

man den Unterbrecher einmal richtig eingestellt, so arbeitet er vollkommen gleichmäßig, ohne daß man auf ihn zu achten braucht. Die Vibrationsgschw. läßt sich leicht ändern, ohne daß man den Unter-

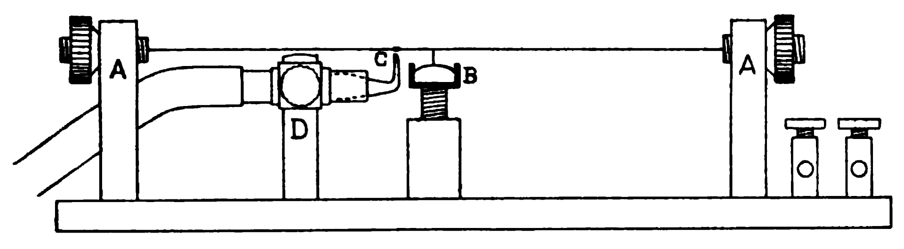


Fig. 5.

brecher zum Stillstehen zu bringen braucht. Das Instrument des Vf. konnte zwischen 20 und 800 Schwingungen variiert werden.

Wehnelt-Unterbrecher. — Eugen Klupatky, Zur Theorie des Wehnelt-Unterbrechers[1]. Die Theorie, daß die Unterbrechungen in Fl-unterbrechern dadurch hervorgerufen werden, daß die Fl. in unmittelbarer Nähe der Spitze verdampft und durch den entstehenden Eröffnungsfunken die Dampfschicht wieder zerstört wird, ist allgemein angenommen. Simon hat seinen Berechnungen die Auffassung zu Grunde gelegt, daß die Joulesche Wärme allein die Verdampfung der Fl. hervorruft. Damit läßt sich aber nicht die Polarität des Wehnelt-Unterbrechers vereinbaren. Bekanntlich sind die Erscheinungen andere, wenn die Spitze Anode, als wenn sie Kathode ist. In letzterem Falle entsteht ein lebhaftes Leuchten, und die Elektrode wird so heiß, daß sie oft abschmilzt. Im ersteren Falle dagegen nicht. Vf. schaltete einen Kondensator dem Unterbrecher parallel und fand, daß auch das Verhalten des Kondensators je nach der Schaltung verschieden ist. Eine oberflächliche Berechnung der Jouleschen Wärme nach den von Richards gemachten Versuchen über die Erwärmung von Platindrähten in Fll. zeigt auch, daß die Joulesche Wärme zur Verdampfung der Fl. nicht genügt. Vf. zeigt, daß Unterbrecher ohne Spitze, bei denen die kleine Elektrode aus einem kurzen an seinen Enden in Glas eingeschmolzenen Pt-Draht bestand, ebenso funktionieren wie die Unterbrecher mit Spitze. Daraus geht hervor, daß die Annahme, die Spitze gebe zu besonders starker Erwärmung Anlaß, nicht haltbar ist. Eine Berechnung für einen Unterbrecher zeigt, daß die Wärme nicht einmal genügt, um bis

1) Ann. Phys. 9. 147—163 (1902).

zum Siedepunkt zu gelangen, geschweige denn eine Verdampfung hervorzurufen. Vf. sucht deshalb die Erklärung in der Peltier-Wärme. Bekanntlich kühlt sich die Kathode in einer Fl. ab, während die Anode sich erwärmt, und zwar ist diese Erwärmung unabhängig von der Oberfläche und proportional dem Strom. Für Cu in $CuSO_4$ berechnet sich bei 9 A. und $4 \cdot 10^{-8}$ Sek. die Wärmemenge zu $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ g Kal. Diese Wärme genügt, um eine $^1/_{1000}$ mm dicke Schicht auf 100° zu erwärmen. Derselbe Strom entw. in derselben Zeit in derselben Schicht aber nur $0{,}13 \cdot 10^{-8}$ g Kal. Joulesche Wärme, die eine Temp-erhöhung von 8,5° verursacht. Bei Pt in H_2SO_4 ist die Peltier-Wärme zweimal so groß, so daß diese zur Erklärung der Erscheinungen am Unterbrecher vollauf genügt. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung mit einem spitzenlosen Unterbrecher, die auch hier das Auftreten der Peltier-Wärme beweist.

An der Anode wird nun der Strom durch den Wasserdampf unterbrochen, der durch die gemeinsame Wirkung der Jouleschen und Peltier-Wärme erzeugt wird, und da Wasserdampf schlecht leitet, so findet fast völlige Isolation statt. An der Kathode dagegen ist die Peltier-Wärme negativ. Es findet somit nur eine H_2-Entw. statt. Da H_2 verhältnismäßig gut leitet, so treten hier Funken auf, die zum Abschmelzen der Kathode Anlaß geben. Es ist bekannt, daß an der Spitzenkathode fast nur H_2 entsteht, an der Spitzenanode dagegen leicht Knallgas gebildet wird. Diese Auffassung erklärt, warum der Lochunterbrecher keine polaren Eigenschaften zeigt. Beim Lochunterbrecher ist die Strombahn sehr viel kleiner, und es berechnet sich, wenn der Querschnitt der Öffnung 1 mm ist bei 1 A. in 1 Sek. eine Erwärmung von 6460°, falls die H_2SO_4 10%ig ist. Hier entsteht also Knallgas durch Diss. der Fl., während beim Wehnelt-Unterbrecher die Diss. allenfalls nur an der Anode auftreten kann.

Auf Grund dieser Arbeit stellt D. A. Goldhammer (Über die Theorie des Flüssigkeitsunterbrechers[1]) eine neue Berechnung des Simonschen Gesetzes über die Periode des Unterbrechers an. Die Theorie läßt sich im Auszuge nicht wiedergeben.

K. R. Johnson, Einige Bemerkungen über den Wehnelt-Unterbrecher[2]. Vf. betrachtet die Beziehung der Dauer der Eigenschwingung einer Drahtspule, die einem Wehnelt-Unterbrecher zugeschaltet ist, und der Zeit, die zwischen dem Moment des Stromschlusses bis zur Unterbrechung vergeht, und die nach dem oben erwähnten Gesetz von Simon berechnet werden kann.

---

1) Ann. Phys. 9. 1070—1082. 2) Physik. Z. 3. 105—106 (1902).

J. Nable, Über die elektrostatischen Ladungen der Gase, die an der aktiven Elektrode des Wehnelt-Unterbrechers auftreten[1]. Vf. konstatiert, daß die von der Platinspitze eines Wehnelt-Unterbrechers aufsteigenden Gase positiv geladen sind.

Wir erwähnen noch eine Anzahl von neuen Formen des Wehnelt-Unterbrechers aus den Jahren 1902 und 1903. H. Tailor beschreibt einen elektrolytischen Unterbrecher mit Kohleelektroden[2]. Als Kathode dient ein Bleigefäß, als Elektrolyt verd. KOH. Die Anode ist ein fast bis ans Ende mit Kupferdraht (zwecks besserer Leitf.) durchsetzter Kohlestab, der außen mit einem isolierenden Mantel umgeben ist. Betriebsspannung 85—110 Volt.

L. Zehnder beschreibt eine einfache Form des Wehnelt-Unterbrechers[3]. Der Unterbrecher ist ein Pt-Stift, der in einer auswechselbaren Specksteinhülse verschiebbar ist, so daß seine Oberfläche, die mit der Fl. in Berührung kommt, variiert werden kann. Das Ganze ist von einem Gummischlauch und einem Glasrohr umschlossen, so daß der Elektrolyt mit Speckstein, Gummi und Glas in Berührung kommt, abgesehen von der Pt-Spitze. In einer Bemerkung[4] dazu teilt Zehnder mit, daß jede Form des elektrolytischen Wehnelt-Unterbrechers, bei dem eine kleine Anode einer größeren Kathode gegenübersteht, in Deutschland, Österreich-Ungarn und Amerika der Firma Ferdinand Ernecke in Berlin patentiert sei, und daß deshalb der oben beschriebene Unterbrecher nur von dieser Firma geliefert werden kann.

Ähnlich dem Unterbrecher von Zehnder ist derjenige von W. von Dam (Über eine einfache Form des Wehnelt-Unterbrechers[5]). Vf. vermeidet den Speckstein und läßt den Pt-Stift durch Kautschuk heraustreten. Der Kautschuk wird sehr wenig angegriffen und läßt sich zudem leicht ersetzen.

Ebenfalls einen einfachen Unterbrecher beschreibt F. Jenkins[6]. Der Unterbrecher vermeidet die Anwendung eines Pt-Stiftes, der leicht abbrennt. Ein Glastrog ist durch eine eingegossene Wand in zwei Hälften geteilt, und enthält in beiden Hälften H_2SO_4 und die Elektroden. In der Mittelwand befindet sich ein konisches Loch, welches durch einen konisch zugespitzten Glasstab mehr oder weniger verschlossen werden kann. Der Glasstab wird durch eine Klemmschraube, die auf dem Trog sitzt, in seiner Lage festgehalten. Der

---

1) Wiener Anz. 4. (1902).
2) Phys. Rev. 14. 118—121.
3) Ann. Phys. (4) 12. 417—420.
4) Ann. Phys. (4) 12. 1174.
5) Ib. 12. 1172—1173.
6) El. World 41. 395.

App. ist, wie man sieht, äußerst einfach, leider ist der Gedanke aber nicht neu, und der App. hat den Fehler, daß er nicht haltbar ist. Die Glaswand läßt sich, wenn das Loch, wie es bekanntlich leicht geschieht, durch die dort auftretenden Funken korrodiert ist, nicht ersetzen. Der App. würde wohl billiger arbeiten, wenn die Zwischenwand herausgenommen und durch eine neue ersetzt werden könnte. Aber auch solche Anordnung ist nicht mehr neu.

Ein neuer Unterbrecher von F. Dessauer[1] besteht in einem Pt-Stift, der lose in einer Porzellanröhre steckt und durch eine Mikrometerschraube in derselben verschoben werden kann. Als Fl. dient verd. H_2SO_4. Der Pt-Stift hat einen Durchmesser von 2—3 mm und besitzt somit eine verhältnismäßig große ebene Endfläche. Die Unterbrechungszahl läßt sich leicht von 10—1000 in der Sek. regulieren, wobei die Stromstärke selten über 10 A. hinausgeht. Die Erwärmung ist gering. Als Anode dient eine Bleiplatte. Der Unterbrecher eignet sich für Gleich- und Wechselstrom, besonders für letzteren, weil dabei auf die Polarität nicht geachtet zu werden braucht. — In einer anderen Ausführungsform hängt der Pt-Draht an einem Eisenkern und dieser an einer Feder. Der Eisenkern ist von einem Solenoïd umgeben, welches dem Unterbrecher parallel geschaltet ist. Durch die Stromstärke in letzterem wird die Entfernung des Endes des Pt-Stiftes von der Öffnung der Porzellanröhre reguliert.

Auf einem anderen Prinzip beruht der elektrische Flüssigkeitsunterbrecher von Ruhstrat[2]. Ein großes mit H_2SO_4 gefülltes Gefäß enthält zwei negative Akk-platten. Zwei positive Platten tauchen in ein anderes Glasgefäß, welches in das erstere hineingehängt ist. Das letztere hat eine kleine durch ein Kugel- oder Kegelventil aus Glas verschließbare Öffnung. Wird der Strom geschlossen, so wird das Ventil durch das entstehende Gas automatisch bewegt und dadurch findet abwechselnd Schluß und Öffnung des Strome, statt. Das Ventil wird zuerst mit der Hand in Bewegung gesetzt. — Zwei andere Unterbrecher derselben Firma enthalten eine elektromagnetische Vorrichtung, die die Öffnung abwechselnd schließt und öffnet. Der Vorzug dieses Unterbrechers ist, daß die Fl. nicht heiß wird, und daß die Akk-platten selber den Strom liefern.

Das Kapillarelektrometer und seine Theorie. — Gottlieb Kučera, Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Queck-

1) Elektrot. Anz. **19**. 1446—1447.
2) Mechan. **10**. 16—17 (1902).

silber[1]. Die Kapillaritätstheorie liefert für die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze zweier Fll. mit den Oberflächenspannungen α_1 und α_2 die Formel

$$\alpha_{12} = \alpha_1 + \alpha_2 - 2A_{12},$$

worin A_{12} als Maß der zwischen den beiden Fll. bestehenden Molanziehungen aufgefaßt werden kann. Die Gleichung ist zu korrigieren wegen der elektrischen Doppelschicht zwischen den beiden Fll. Vf. benützte Quecksilber und Lsg. von Säuren und Salzen zur Messung von α_{12}, um die Abhängigkeit der Adhäsion zwischen Hg und Lsgg. von der Konz. der letzteren zu prüfen. Die gewöhnliche Methode zur Messung der kapillarelektrischen Eigenschaften mittels einer Kapillare, in der sich die Hg-Kuppe bewegt, ist deshalb ungenau, weil stets innerhalb der Kapillare andere Konzz. auftreten als außerhalb und sich schwer ausgleichen. Von diesem Fehler frei ist die Tropfenmethode von Paschen, hat aber mit der vorigen den Übelstand gemeinsam, daß durch unvollkommene Benetzbarkeit der Glasröhre der Randwinkel des Hg-Meniskus versch. Werte annehmen kann. Vf. benützte deshalb eine neue Methode. Er bestimmte das Gewicht von Hg-Tropfen, die aus einer Kapillare unter Wirkung versch. Druckes heraustropften, und die Abhängigkeit des Gewichtes von der Tropfzeit und der Zus. der Lsg. Gleichzeitig wurde der Einfluß der Polarisation auf das Tropfengewicht bestimmt. Das Tropfengewicht ist bei sonst gleichen Bedingungen ziemlich genau proportional der Oberflächenspannung der benützten Fll. Eine Komplikation tritt dadurch ein, daß die Tropfelektrode bekanntlich eine stromerzeugende Kombination ist. Von früheren Messungen unterscheidet sich die Methode ferner dadurch, weil man die kapillarelektrischen Erscheinungen an stets frischen Oberflächen studieren kann.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Messungen, die die Methode betreffen, Abhängigkeit des Gewichtes der Tropfen von der EMK, von der Tropfzeit usw. Die Methode eignet sich gut zur Aufnahme von Elektrokapillarkurven, indem sie bei Säuren, auch bei konz. Salzlsgg. richtige, d. h. mit den mittels statischer Methoden gewonnenen übereinstimmende Werte für die EMK des Maximums und den Gang der Kurve ergibt. Aus den gewonnenen Maximaloberflächenspannungen läßt sich der Satz ableiten, daß die Adhäsion zwischen H_2O und Hg durch Auflsg. von Salz zunimmt und zwar mit wachsender Dichte zuerst schneller, dann langsamer. Vf. teilt nunmehr eine große Anzahl von Zahlen mit, die er an Lsgg. von H_2SO_4,

1) Ann. Phys. **11**. 529—560, 698—725.

HCl, KOH, NaOH, KCl, NaCl, KCN, KJ bei versch. Konzz., ferner bei Wasser und Alkohol gewonnen hat. Aus den Zahlen wird die Größe $\alpha_{12} - \alpha_1$ bestimmt, die stets größer ist als α_2 und A_{12}, also stets positiv. H_2SO_4 ist der einzige Elektrolyt, bei dem die Größe A_{12} ein Maximum hat, bei allen anderen Stoffen wächst sie mit zunehmender Dichte der Lsg. Vf. erhielt für die EMK des Maximums folgende Zahlen (Genauigkeit etwa $\pm$ 0,01 Volt).

H_2SO_4	spez. Gew.	1,001	bei	18°	— 0,807 Volt
„	„ „	1,012	„	18°	— 0,800 „
„	„ „	1,056	„	18°	— 0,840 „
„	„ „	1,120	„	18°	— 0,860 „
„	„ „	1,274	„	18°	— 1,02 „
HCl	„ „	1,001	„	18°	— 0,569 „
„	„ „	1,004	„	18°	— 0,548 „
„	„ „	1,021	„	18°	— 0,558 „
„	„ „	1,064	„	18°	— 0,596 „
„	„ „	1,107	„	18°	— 0,627 „
KOH	„ „	1,055	„	18°	— 0,290 „
„	„ „	1,217	„	18°	— 0,207 „
NaOH	„ „	1,0460	„	19,8°	— 0,29 „
„	„ „	1,2254	„	20,0°	— 0,215 „
KCl	„ „	1,0630	„	17,0°	— 0,573 „
„	„ „	1,1518	„	16,8°	— 0,565 „
NaCl	„ „	1,0370	„	20,0°	— 0,615 „
„	„ „	1,1756	„	19,1°	— 0,553 „
KJ	„ „	1,0200	„	19,0°	— 0,370 „
„	„ „	1,1914	„	18,8°	— 0,385 „
„	„ „	1,2514	„	19,2°	— 0,410 „
HNO_3	„ „	1,0003	„	17,0°	— 0,822 „
KCN	„ „	1,0098	„	20,0°	$\lesssim$ + 0,06 „
„	„ „	1,0833	„	20,6°	+ 0,068 „
H_2O	„ „	0,9986	„	18,0°	— 2,0 „

Wiedeburg, der eine Modifikation der Helmholtz-Lippmannschen Theorie aufgestellt hat, nimmt an, daß die Größe $1/c$ eine Naturkonst. ist, welche durch die Beziehung

$$\alpha_o = \alpha_m - \frac{1}{c} \cdot V_m^2$$

gegeben ist, wobei α_o und α_m die Kurzschluß- und Maximaloberflächenspannung, und V_m die zur letzteren gehörige EMK bedeuten. Vf. hat die Werte von $1/c$ berechnet und findet starke Schwankungen. Der Wert schwankt bei H_2SO_4 zwischen 88 und 105, bei

NaOH zwischen 80 und 132, bei KJ zwischen 270 und 464 je nach der Konz. $1/c$ ist also weder unabhängig von der Natur des Salzes noch auch von der Konz. desselben.

Wie schon Paschen und Smith gefunden haben, zeigt der aufsteigende Ast der Elektrokapillarkurve in Salzen gewisse Abweichungen von dem normalen Verhalten, welch letzteres z. B. H_2SO_4 zeigt. Im Gegensatz hierzu ist die Oberflächenspannung im absteigenden Ast fast stets sehr bestimmt.

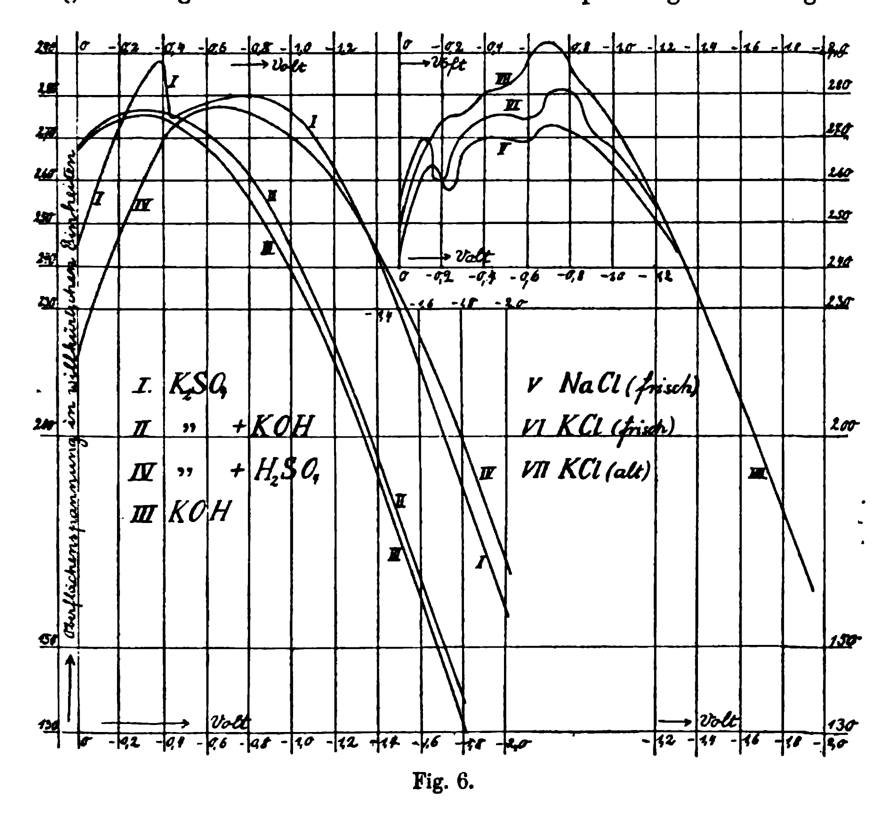


Fig. 6.

den Ast fast stets sehr bestimmt. Die Messungen des Vf. bestätigen diesen Befund. In Fig. 6 zeigt Kurve I das Verhalten einer Na_2SO_4-Lsg. Es treten zwei Maxima auf, das erste sehr und das zweite weniger ausgeprägt. Vf. glaubt, daß durch die Einwirkung von Hg auf H_2O und K_2SO_4 spurenweise KOH entsteht, dessen Maximum bei einer sehr großen Verd. ungefähr bei 0,3 — 0,4 Volt liegt und daß durch dieses das erste Maximum entsteht. Um dies zu prüfen, wurde der Na_2SO_4-Lsg. KOH zugesetzt, und es ergab sich die Kurve II, die fast vollständig übereinstimmend mit der Kurve III für KOH ohne K_2SO_4 ist; es verschwindet also der Einfluß des

K_2SO_4 ganz. Um nun umgekehrt das KOH fortzuschaffen, wurde H_2SO_4 hinzugefügt und es ergab sich die Kurve IV, in der der Einfluß von KOH vollständig verschwindet. Sie verläuft normal. Ähnliches tritt bei KCl und NaCl ein, wie die Kurven V, VI und VII in Fig. 6 zeigen; als alte Lsg. ist in der Figur eine solche bezeichnet, die längere Zeit mit Hg in Berührung gestanden hatte. Bei allen diesen Versuchen ist der Gang des absteigenden Astes der Kurve ein vollständig regelmäßiger. Zum Schluß behandelt Vf. den Einfluß der Autodepolarisation auf die Kapillarkurve. Er schaltet einen Wid. in den Stromkreis ein, in welchem sich das Kapillarelektrometer befindet. So wird das Maximum bei HCl von 0,575 Volt verschoben

durch den Wid. 45900 Ω auf 0,815, also um 0,24 Volt,
„ „ „ 96700 Ω „ 1,102, „ „ 0,45 „
„ „ „ 372000 Ω „ 2,7, „ „ 2,13 „
„ „ „ 976000 Ω „ 6,5, „ „ 5,93 „

Diese Erscheinung soll später eingehend verfolgt werden.

M. Gouy, Über die elektro-kapillare Funktion[1]. Die Oberflächenspannung des Hg unter einer Fl. hängt nicht nur von der Potentialdifferenz, sondern auch von der elektro-kapillaren Viskosität ab. Vf. hat eine große Anzahl von Lsgg. untersucht mit einem Elektrometer, welches aus einer unpolarisierbaren, mit Kalomel und KCl-Lsg. überschichteten Hg-Elektrode bestand; mit ihr war durch einen zweiten Heber ein Zwischengefäß verbunden, das wieder durch einen zweiten Heber mit der zu untersuchenden Lsg. kommunizierte, die die zu beobachtende Kapillare bespülte. Beim $CuSO_4$ ist nur der positive (aufsteigende) Ast zu erhalten. Vf. teilt die Fll. in drei verschiedene Gruppen. Gegen verd. Lsgg. von neutralen Karbonaten, Orthophosphaten, Pyrophosphaten, Arseniaten, neutralen Sulfaten, Seleniaten, Silikaten, neutralen Oxalaten, Ferrocyanüren ist die Maximaloberflächenspannung höher als gegen reines Wasser; das Maximum wird erniedrigt durch Basen, eine Reihe von Salzen und alle Säuren. Besonderes Verhalten zeigen KNO_2 und neutrales K-Tartrat. Sie erniedrigen in verd. Lsgg. das Maximum und erhöhen es in konz. In neutralen Salzen scheint das Säureradikal das wirksame zu sein, denn äquivalente Lsgg. aller Salze von denselben Säuren zeigen dasselbe Maximum wie die Säuren, vorausgesetzt, daß die Säure kein O enthält. Bei O-haltigen Säuren findet stets eine Erniedrigung des Maximums statt, auch da wo die Salze gegenüber dem reinen Wasser eine Erhöhung aufweisen. Aber die Salze der-

1) Ann. chim. phys. (7) **29**. 145—241; Beibl. z. d. Annal. d. Phys. **28**. 136—38.

selben Säuren verhalten sich stets untereinander gleich. Verschiebt man die Abszisse, d. h. diejenige Ordinatenachse, auf welcher die Potentiale eingetragen sind, so fallen die Kurven für die verschiedenen Lsgg. im negativen (absteigenden) Ast zusammen.

Vf. bespricht auch die Breite der Kurven und den zweiten Differentialquotienten, dessen Bedeutung Lippmann aufgedeckt hat. Der zweite Differentialquotient wächst, wenn man sich dem anodischen Ende der elektrokapillaren Kurve nähert. Die Kurve ist also dort sehr gekrümmt. Das Maximum der Kurve nähert sich bei den meisten Salzen mit zunehmender Konz. dem negativen Ast, und zwar ist die Näherung um so größer, je größer der absolute Einfluß des Salzes auf die Höhe des Maximums ist. Säuren haben einen sehr kurzen negativen Ast. Vf. bespricht schließlich den Einfluß von Gemischen und den Einfluß der Viskosität. Letztere ist hauptsächlich merkbar bei den Lsgg., die ein stark beeinflussendes Salz mit einem weniger wirksamen gemischt enthalten. Die Oberflächenspannung des polarisierten Hg ist verschieden, jenachdem, ob man die Oberfläche bei konstantem Potential vergrößert oder verkleinert.

Gouy, Einfluß der Temperatur auf die elektrokapillaren Phänomene[1]. Vf. hat das Maximum der Elektrokapillarkurve bei 12° und 52° gemessen und gibt eine Tabelle über die Änderung des Maximums durch Temp-änderung für Wasser und 20 Lsgg. verschiedener Salze. Bei Wasser und solchen Salzen, deren Auflsg. in dem Wasser einen geringen Einfluß auf das Maximum der Kurve haben, erniedrigt sich das Maximum bei Temp-erhöhung in gleichem Maße, und zwar um ungefähr 0,04 %. Je größer der Absolutwert des Einflusses des Gelösten auf das Maximum ist, desto kleiner ist der Temp-koëffizient; sehr aktive Körper, wie Resorcin, Coffeïn usw., weisen sogar ein Heraufgehen des Maximums mit steigender Temp. auf.

C. Christiansen, Kapillarelektrische Bewegungen[2]. Bringt man einen auf einem Uhrglas befindlichen Hg-Tropfen in einen Elektrolyten, so polarisiert er sich selbst; das Hg ladet sich in den meisten Lsgg. positiv. Sendet man nun durch den Elektrolyten Strom, so bildet der Tropfen einen Mittelleiter. Auf der der Anode zugekehrten Seite wird die Selbstpolarisation geschwächt und die Oberflächenspannung vergrößert, auf der anderen Seite die Selbstpolarisation erhöht, die Oberflächenspannung verringert. Der Hg-Tropfen nimmt daher eine eiförmige Gestalt an, und das Hg fließt auf seiner Oberfläche, den Elektrolyten mit sich reißend, nach der ersten Seite,

1) C. r. **136**. 653—654. 2) Ann. Phys. **12**. 1072—1079.

d. h. dem Strom entgegen. Erhöht man die Stromstärke, so wird auf der Kathode des Mittelleiters schließlich die Ladung umgekehrt, das Hg wird negativ gegen die Fl. Irgendwo am Tropfen entsteht ein Ring größter Oberflächenspannung, dorthin strömt das Hg zusammen und bildet durch den Anprall der beiden Strömungen einen erhabenen Ring um den Tropfen. Bei noch höherer Stromdichte strebt der elastische Ring maximaler Oberflächenspannung den Tropfen auseinanderzudrücken, was schließlich bei noch höherer Stromdichte gelingt, der Tropfen teilt sich in zwei. Die einzelnen Stadien sind in Fig. 7 abgebildet. Infolge der Elektrolytströmung im zweiten Stadium,

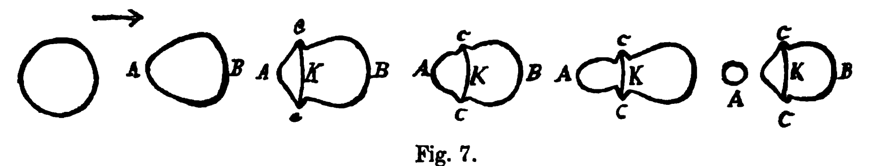


Fig. 7.

wo noch kein Ring vorhanden ist, sucht sich das Hg nach der Kathode hin zu bewegen. Diese Bewegung kann man am besten beobachten, wenn man den Tropfen in eine wagerecht liegende Glasröhre bringt. Stellt man, wie Fig. 8 zeigt, die Glasröhre schräg, so lange, bis die Wanderung des Tropfens zur Kathode gerade aufhört,

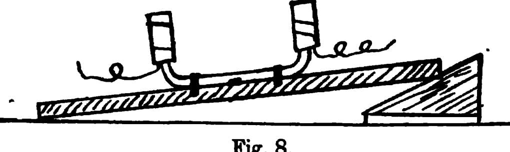


Fig. 8.

so hat man in dem Winkel, den die Glasröhre gegen die Horizontale bildet, ein Maß für die bewegende Kraft. In KCN-Lsg., wo die Selbstpolarisation des Hg umgekehrt ist (das Metall ist negativ geladen), wandert der Tropfen nach der Anode zu. In NaOH ist die bewegende Kraft schwach, sie kehrt sich bei höheren Stromdichten um. — Ist der Elektrolyt HNO_3, so scheiden sich auf der Kathode des Mittelleiters $H^{\cdot}$-, auf der Anode NO_3'-Ionen ab. Durch die Strömung werden die Ionen an dem Mittelring zusammengetrieben und vereinigen sich dort. Man kann die Wiedervereinigung durch Phenolphtaleïn demonstrieren.

Läßt man einen Hg-tropfen zwischen zwei senkrecht stehenden Elektroden fallen, so fällt er nicht senkrecht, sondern wird beim Fallen durch die oben auseinandergesetzte Wirkung nach einer Seite gezogen, fällt also im Bogen. Die Abweichung des fallenden Hg-Tropfens von der Senkreckten ist annähernd der durch den Elektrolyten hindurchgehenden Stromstärke proportional. Mit wachsender

Verdünnung des Elektrolyten [als solcher wurde $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, K_2SO_4, KNO_3, HNO_3, H_2SO_4, HCl und KOH benutzt] steigt die Abweichung und nähert sich einem Grenzwerte. Daß die Fallkurve keine gerade Linie ist, die gegen die Senkrechte geneigt ist, sondern bogenförmig, rührt daher, daß die Selbstpolarisation am Tropfen nicht sofort da ist, sondern zu ihrer Ausbildung Zeit nötig hat. In KCN-Lsg. ist das Verhalten noch nicht ganz zu erklären. Die Abweichungsrichtung ändert sich durch Verdünnen der Lsg. In konz. Lsgg. bewegt sich der fallende Tropfen der Anode zu, in verdünnten nach der Kathode. Das ist zu verstehen, nicht aber die Tatsache, daß auch die Änderung der Stromstärke oft eine Umkehr des Ausschlages verursacht. Tropfen von Zinkamalgam fallen der Anode zu, wenn der Elektrolyt HCl, HNO_3, KOH oder H_2SO_4 ist. In $ZnSO_4$ ist die Bewegung naturgemäß sehr gering. Wenn man das fallende Hg kathodisch polarisiert, bevor es die Spitze, aus der es fällt, verläßt, so wird aus dem Tropfen Amalgam und er verhält sich auch in bezug auf die Fallablenkung wie solches.

A. Brümmer, Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung wässeriger Sulfatlösungen[1]. Erzeugt man an der Oberfläche von Lsgg. durch eine Stimmgabel Oberflächenwellen und mißt deren Wellenlänge mit einem Mikrometermikroskop, so kann man daraus die Oberflächenspannung berechnen. Vf. untersuchte bei 15° Lsgg. von $CuSO_4$ (3—15 %), $NiSO_4$ (10—25 %), $FeSO_4$ (3—18 %), $ZnSO_4$ (3—14 %), Na_2SO_4 (5—15 %), $MnSO_4$ (14—34 %), $CaSO_4$ (0,1—0,2 %), $MgSO_4$ (3—15 %), K_2SO_4 (5—11 %), $(NH_4)_2SO_4$ (10—39 %). Die Oberflächenspannungen ändern sich mit der Konz., sie werden bei hohem Salzgehalt größer als die des Wassers. Na_2SO_4 und K_2SO_4 haben eine abnehmende Oberflächenspannung mit zunehmender Konz. Für reines Wasser ergibt sich

$$\alpha = 74{,}92 \text{ dyn/cm}.$$

Zwei neue Elektrometerkonstruktionen sind folgende: Das tragbare Kapillarelektrometer[2] von S. W. J. Smith besteht aus einem H-Rohr. Das mittlere ist die Kapillare, in der sich der Hg-Meniskus befindet. Die beiden Schenkel haben oben und unten geschlossene Ansätze von kleinerem Durchmesser, die durch zwei weitere Röhren miteinander verbunden sind. Die untere Verbindungsröhre hat einen Hahn. In die unteren Ansätze treten die Platinelektroden ein, entweder kleine amalgamierte Platinbleche wie

1) Diss. Rostock 1902. 46; Beibl. Ann. Phys. 28. 87.
2) Phil. Mag. (6) 5. 398—404; Beibl. Ann. Phys. 28. 135.

der linke Schenkel oder Platinspitzen, wie der rechte Schenkel der Fig. 9 zeigt. Der eine Schenkel des H-Rohres ist nicht ganz bis zur Kapillare, der andere über die Kapillare hinaus mit Hg gefüllt. Darüber steht die H_2SO_4, das übrige ergibt die Figur. Den Schlüssel, den Vf. dazu konstruiert hat, haben wir bereits im Jahrbuch **9**. 34 erwähnt. Mit diesem Schlüssel kann man bei einer Schenkelweite von 1 cm und Kapillarweiten von 1 mm mit 100facher Vergrößerung noch 0,0001 Volt feststellen. Der Ausschlag beträgt ungefähr $^1/_{100}$ mm. Das Elektrometer ist so montiert, daß man es in jede Lage bringen kann.

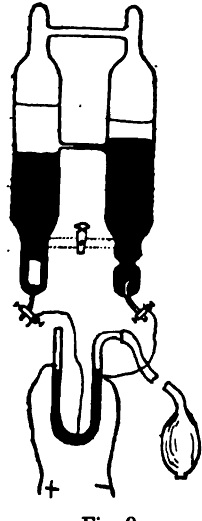


Fig. 9.

M. P. Boley, Neue Kapillarelektrometer, welche mit einem stark vergrößernden Mikroskop und einem sehr empfindlichen Druckmesser ausgerüstet sind[1]. Vf. gibt seinen Kapillaren einen besonders kleinen Durchmesser, $^1/_4$ mm. Er hat ein besonderes Mikroskop zur Beobachtung konstruiert, welches 840fach vergrößert. Die Empfindlichkeit soll 10^{-4} bis 10^{-5} Volt betragen. Dem Referenten steht leider das Original nicht zur Verfügung.

Systematisierung der anorganischen Stoffe.

Das periodische System. — Das periodische System hat in den letzten Jahren viele Forscher veranlaßt, sich mit ihm eingehend zu beschäftigen und den Versuch zu machen, die Härten, die in dem von Mendelejeff aufgestellten System zweifellos vorhanden sind, durch geeignete Abänderung zum Verschwinden zu bringen. Andererseits sind aber Stimmen laut geworden, die dem periodischen System einen Wert überhaupt absprechen möchten, eben wegen dieser vorhandenen Mißstimmigkeiten. Dies ist nun aber ohne Frage ein erfolgloses Unternehmen, denn daß dem periodischen System irgend ein allgemeines Naturgesetz zugrunde liegt, ist zweifellos. Auch für die Elektrochemie ist das System von nicht zu unterschätzender Bedeutung, denn es ist fraglos, daß gerade die elektrochemischen Konst. der Elemente deutliche Funktionen der Atomgewichte sind. Es dürfte deshalb von Interesse sein, in diesem Jahrbuch fürderhin

---

1) J. de Phys. (4) **1**. 784—88; Beibl. Ann. Phys. **28**. 136.

die Ansichten verschiedener Forscher über das System und seine weitere Ausarbeitung zu verfolgen.

Zunächst setzen wir hierher die Anordnung von Mendelejeff, wie sie durch die Entdeckungen der sogenannten Edelgase durch Ramsay abgeändert ist[1]. Auf diese Weise ordnen sich die Edelgase zwanglos in das alte System ein und bilden einen Übergang zwischen

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He 4	Li 7,03	Be 9,1	B 11	C 12,00	N 14,04	O 16,00	F 19	
Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27.1	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45	
A 39.9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe 55,9 Co 59,0 Ni 58,7
	Cu 63.6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75.0	Se 79,2	Br 79,96	
Kr 81,8	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96,0	?	Ru 101,7 Rh 103,0 Pd 106.5
	Ag 107,93	Cd 112,4	In 114	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,6	J 126,85	
X 128	Cs 132,9	Ba 137,4	La 138,9	Ce 140,25	—	—	—	
	—	—	Yb 173,0	—	Ta 183	W 184.0	—	Os 191 Ir 193,0 Pt 194,8
	Au 197,2	Hg 200,0	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5	—	—	
	—	Ra 255	—	Th 232,5	—	U 238.5		

Halogenen und einwertigen Metallen. — Ein weiteres Interesse bietet die zwanglose Einordnung der drei Triaden: Eisengruppe, Palladiumgruppe und Platingruppe. Darüber sind mehrere Vorschläge gemacht worden. Staigmüller schlägt in einer Arbeit über das periodische System der Elemente[2] vor, die Diskontinuität der chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sich beim Übergang von F zu Na, von Cl zu K usw., sowie beim Übergang von C zu N, von Si zu P usw. geltend machen, dadurch zum Verschwinden zu bringen, daß man in der 3. und den folgenden Horizontalreihen zwischen die

1) Nernst, Theoretische Chemie 1903. 189.

2) Z. physik. Chem. 39. 245—248 [1901].

4. und 5. Vertikalgruppe die Elemente der 8. Gruppe und sämtliche Elemente der Nebengruppen einreiht, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Der erstgenannte Sprung wird so durch die Gruppe

H 1,008	He 4	Li 7,08	Be 9,1	B 11	C 12,00											N 14,04	O 16,00	F 19
	Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4											P 31,0	S 32,06	Cl 35,45
	A 39,9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe 55,9	Ni 58,7	Co 59,0	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75,0	Se 79,2	Br 79,96
	Kr 81,8	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96,0		Ru 101,7	Rh 103,0	Pd 106,5	Ag 107,93	Cd 112,4	Jn 114	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,6	J 126,85
	X 128	Cs 132,9	Ba 137,4	La 138,9	Ce 140,25													
				Yb 173,0		Ta 183	W 184,0		Os 191	Jr 193,0	Pt 194,8	Au 197,2	Hg 200,0	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5		
					Th 232,5		U 238,5											

der Edelgase ausgefüllt und der Sprung zwischen diesen und den Halogenen durch den H, der ja in elementarer Form metalloïde Eigenschaften zeigt. Nach Ansicht des Ref. gehört aber der H durchaus zu den Alkalimetallen, wie das Verhalten derjenigen Komplexverbindungen zeigt, die durch Anlagerung eines Neutralteiles an den H entstanden sind, z. B. NH_4 usw. Der 2. Sprung bleibt auch in der Staigmüllerschen Anordnung in den ersten beiden Reihen offen. Der Vorteil dieser Anordnung ist, daß man nicht mehr Mn unter die Halogene, und die Metalle Cr, Mo, W und U unter die Sauerstoffreihe zu setzen braucht, und daß ferner die Nichtzusammengehörigkeit von Cu, Ag, Au mit den Alkalimetallen zum Ausdruck kommt, was bei der alten Anordnung nicht der Fall war.

H. Biltz[1] hilft sich dadurch, daß er die Gepflogenheit fallen läßt, immer nur ein Metall an eine bestimmte Stelle zu setzen. Beim alten System wußte man mit den vielen neuen Metallen der Cer-Gruppe nicht wohin, und es war deshalb nötig mehrere Metalle zusammen an einen Platz zu setzen. Biltz schlägt dasselbe Verfahren auch bei den Triaden der 8. Gruppe ein, so daß diese dadurch vollständig fortfällt. Die Zusammenstellung auf S. 53 zeigt sein System.

R. Abegg macht in seiner Arbeit „Versuche einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen"[2] den beachtens-

1) Ber. chem. Ges. **35**. 562, 4241 [1902].

2) Christiania Videnskabsselskabet Skrifter I. Math.-naturw. Klasse **1902**. Nr. 12; Z. Elektroch. **9**. 575.

He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
A	K	Ca	Sc	Ti	V·	Cr	ΣFe
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	ΣPd
	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
X	Cs	Ba	ΣCe		Ex		
			Yb		Ta	W	ΣPt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
				Th		U	

Untergruppen.

ΣCe = La Ce Pr Nd   ΣFe = Mn, Fe Co Ni
ΣPd = Ru Rh Pd
ΣPt = Os Ir Pt

werten Vorschlag, die Triaden der 8. Gruppe mit den Edelgasen der nullten Gruppe in eine zu vereinigen, wodurch eine Reihe von Lücken aus dem periodischen System verschwinden würde. Die Begründung dieses Vorschlages haben wir bereits bei der Besprechung dieser Arbeit im vorigen Jahrbuch [1] wiedergegeben.

G. Rudorf schließt sich in seiner Arbeit Vergleichende Studien im periodischen System (die verschiedenen Verbindungsstoffe der Elemente) [2] dem System von Staigmüller an und bespricht die Stellung der seltenen Gase. Er hält es nicht für richtig, diese mit den Triaden der 8. Gruppe in eine zu vereinigen.

Henri E. Armstrong [3] geht in seiner Arbeit Klassifikation der Elemente von der Hypothese aus, daß die Elemente in Wirklichkeit zusammengesetzt sind, und daß die elementare Differenz der Atomgewichte eine Einheit ist. Weil homologe Elemente häufig um 16 Einheiten differieren, stellt er ein System von 16 Vertikalreihen auf, in welchen die Horizontalreihen um eine Einheit fortschreitende Zahlen enthalten. Er rundet die Atomgewichtszahlen zum großen Teil ab und nimmt einige Umstellungen vor. Eben wegen dieser Abrundung brauchen wir nicht genauer auf die Einzelheiten seines Vorschlages einzugehen, denn sie sind bei der großen Sicherheit unserer Kenntnisse über die Atomgewichte zweifellos unzulässig.

1) Jahrb. f. Elektroch. **9**. 85.
2) Z. anorgan. Chem. **37**. 177—199.
3) Proc. Lond. R. Soc. **70**. 86—94.

Boguslaw Brauner[1] folgt dem Vorschlag von Biltz, die seltenen Erden wie Ce, Pr, Ne, Sa, Eu (Europium), Ga, Tb, Ho (Holinium), Er, Tu, Y in einer Stelle zu vereinigen. Dadurch fällt die leere neunte Horizontalreihe fort und die Erden schließen sich an das Ta an; man braucht denn auch keine Analoge der Schwermetalle und von Sb, Te und J anzunehmen. Es ist ja auch kein Element zwischen 140 und 180 bisher entdeckt worden, welches nicht zu den seltenen Erden gehörte. Ytterbium würde dadurch aus der 3. Gruppe verschwinden. Zur Vervollständigung des Systems wären dann nur noch 9 Elemente zu entdecken, nämlich Ekamangan (100), Dwimangan (190) und die Ekaverbindungen von Te, J, X, Cs, La und Ta. Vf. bespricht dann die Frage, inwieweit die bekannten Erden Individuen sind.

D. J. Mendelejeff[2] macht in einer höchst interessanten Arbeit: Versuche einer chemischen Auffassung des Weltäthers den bemerkenswerten Versuch, den Äther mit in das periodische System einzureihen, und daraufhin Schlüsse auf die Existenz weiterer Elemente zu ziehen. Er faßt den Äther als ein Element von großer Inaktivität auf. Da der Äther alles durchdringt, muß er eine große Diffusionsfähigkeit haben, und die Bewegungsgeschwindigkeit seiner Moleküle muß sehr groß sein, wodurch er sich der Anziehungskraft der Fixsterne entzieht. Vf. stellt den Äther als erstes Glied in die Gruppe A, He usw.; er extrapolariert dementsprechend auch die übrigen Gruppen und nennt Elemente vorher, deren Atomgewicht unter dem des H liegt. Vor dem H liegt ein inaktives Element, dessen Atomgewicht Vf. zu 0,4 schätzt, und das vielleicht mit Coronium identisch sei. Das Atomgewicht des Äthers dürfte $< 0,17$ sein, doch ist die Schätzung natürlich sehr ungenau. Vf. schlägt für den Äther den Namen Newtonium vor. Die Geschwindigkeit seiner Moleküle muß 2240 km pro Sekunde betragen. Nimmt man die Temperatur des Weltraums zu -80^{0} an, so ergibt sich das Atomgewicht des Äthers zu 1:1000000. Vf. glaubt, daß die Radioaktivität auf einer Kondensation der Äthermoleküle durch die Stoffe beruht, die durch ihren Ein- und Austritt das Äthermedium stören. In der Halogen-Gruppe ist das Vorhandensein eines Stoffes mit dem Atomgewicht 3 wahrscheinlich.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der Stellung einzelner Elemente im System. Ch. Ed. Guillaume[3] bespricht

1) Z. anorgan. Chem. **32**. 1—30; J. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 142—153.
2) Prometheus **15**. 97—102, 121—25, 129—34, 145—51; Chem. Centr. **1904**. I, 137.
3) Rev. des sc. **13**. 278—281.

die Stellung der neuen Gase und kommt zu dem Schluß, daß die Anordnung von Ramsay wohl die einzig richtige sei.

Bekanntlich ist eine der empfindlichsten Mißstimmigkeiten im System die Stellung des Te dem J gegenüber. K. Seubert[1] weist in einer Arbeit über die Stellung des Te im natürlichen System der Elemente darauf hin, daß man zwar sicher ist, daß das Te ein größeres Atomgewicht hat als das J, daß man aber die Versuche von Erdmann und anderer, diesem Faktum im periodischen System Rechnung zu tragen, zurückweisen müsse, da diese beiden in dem Mendelejeffschen System dort stünden, wo sie ihrem chemischen Verhalten nach hingehören. Es sei überhaupt unzulässig, die Einteilung nach der Größe des Atomgewichts zu rigoros durchzuführen.

A. Sachs bespricht die Kristallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System[2]. A. Thiel gewann Indiummetallkristalle auf elektrolytischem Wege, und zwar Oktaëder. Da nach Rinne auch Aluminium oktaëdrische Struktur hat, so ist die Zugehörigkeit des In zum Al auch kristallographisch nachgewiesen.

B. Ochsner de Coningk[3] bespricht die Stellung des Urans im periodischen System, speziell die Zugehörigkeit zu der Eisengruppe und zu den Metallen W und Mo.

Die Stellung des H behandelt G. Martin[4] in einer Arbeit über die metallische Natur des Wasserstoffs. Die Beobachtungen von Dewar an flüssigem H deuten auf die nichtmetallische Natur des H, denn er ist durchsichtig, Nichtleiter usw. Andererseits weisen die chemischen Eigenschaften auf die Metallnatur hin, denn der Eintritt des H in eine Verbindung bewirkt eine elektrolytische Dissfähigkeit in sehr vielen Fällen, ebenso wie Na und K, er erniedrigt die sauren Eigenschaften der Substanzen, z. B. in der Reihe $N_3H \rightarrow N_2H_4 \rightarrow NH_3$ und in der Reihe $C_6H_5OH \rightarrow C_6H_{13}OH$ usw. Der H gehört besonders in Anbetracht seines elektrochemischen Verhaltens zu den Metallen. Die Verbindungswärmen des H mit den Stoffen P, C, S, N, O stehen in derselben Reihenfolge wie diejenigen des Na mit denselben Stoffen, während die Verbindungswärmen der Metalloide, z. B. Cl, mit diesen Stoffen in umgekehrter Reihenfolge stehen. H kann ferner Legierungen bilden usw. Vf. meint, daß die Doppelnatur des H mit der von ihm an anderen Orten vertretenen Anschauung zu erklären ist, daß hohe Temp. ein stärkeres Hervortreten der metallischen, niedere ein solches der metalloïden Natur der Ele-

1) Z. anorgan. Chem. **33**. 246—250.

2) Z. Kristall. **38**. 495; Chem. Centr. **1904**. I, 570.

3) Rev. de chim. **5**. 377—379.

4) Chem. N. **87**. 74.

mente verursacht. (Dann müßte man aber annehmen, daß der Temp-koeffizient der Leitf. sich bei irgend einer Temp. umkehrt.)

Runge schließt aus spektroskopischen Versuchen auf die Zusammengehörigkeit des Radiums mit den Erdalkalimetallen. Genaueres siehe weiter unten.

Zwar nicht unmittelbar mit dem periodischen System zusammenhängend, aber an sich von Interesse ist die Stellung der zus. Radikale zwischen den Elementen. So schließt Großmann[1] in einer Arbeit über die Beziehung des Rhodanions zu den Halogenionen aus der Neigung zur Komplexbildung darauf, daß folgende Reihe am besten den Verhältnissen Rechnung trägt: Cl′, Br′, CNS′, J′, CN′.

Auf die Stellung des Ammoniums geht A. E. H. Tutton[2] in seiner Arbeit Kristallisiertes Ammoniumsulfat und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe ein. Vf. hat die physikalischen und morphologischen Eigenschaften der Kristalle der normalen Sulfate und Seliniate von den Alkalimetallen untersucht. Ähnliche Untersuchungen über das $(NH_4)_2SO_4$ ergaben, daß dieses in der Alkalireihe zwischen Rb und Cs in bezug auf folgende Eigenschaften zu stellen ist: Lsl., Molekularvol., Brechungsindex, mol. Refraktion und eine Reihe sonstiger kristallographischer Eigenschaften. Ersetzt man die K-Atome durch die NH_4-Gruppe, so werden obige Eigenschaften wenig mehr geändert, als wenn Rb-Atome eintreten.

Die wichtige und sensationelle Entdeckung von Ramsay über die Umwandlung des Radiums in Helium hat die Spekulation über eine einheitliche Grundmaterie, aus der die Elemente entstanden seien, wieder neu belebt. Wir setzen hierher zunächst wörtlich die erste Veröffentlichung von William Ramsay und Frederic Soddy[3] über ihre Entdeckung, die sie unter dem Titel „Vom Radiumbromid eingeschlossene Gase“ veröffentlichten: „Rutherford und Soddy[4] haben hervorgehoben, daß die fast durchgängige Anwesenheit von He in uranhaltigen Mineralien darauf hindeutet, daß dies Gas eines der Endprodukte in dem Zerfall (disintegration) der radioaktiven Elemente sei. Rutherford hat ferner die Masse der fortgeschleuderten Partikeln bestimmt, welche die α-Strahlen des Ra bilden[5], und fand sie annähernd zweimal so groß als die des H-Atoms, eine Beobachtung, die im selben Sinne spricht. Diese α-Strahlen werden

1) Z. Elektroch. **9**. 736.
2) Chem. N. **88**. 8.
3) Nature **26**. Juli.
4) Phil. Mag. **1902**. 582; **1903**. 453, 579.
5) Ib. **1903**. 177.

leicht von festen Stoffen absorbiert und müßten sich daher in den festen Ra-Salzen und in den radioaktiven Mineralien anhäufen. Wir waren seit einigen Monaten mit der Prüfung des Spektrums der radioaktiven Emanation des Ra beschäftigt, und dabei bot sich von selbst. Gelegenheit, die von 20 mg $RaBr_2$ okkludierten Gase zu untersuchen, nachdem es einige Zeit im festen Zustand aufbewahrt worden war. Diese kontinuierlich erzeugten Gase sind schon teilweise durch ihren Entdecker Giesel und durch Bodländer[1] untersucht und wesentlich als H_2 und etwas O_2 erkannt worden. Wir fanden, daß nach Entfernung dieser beiden aus dem von 20 mg $RaBr_2$ entwickelten Gase das Spektrum die Anwesenheit von CO_2 zeigte. Nach Ausfrieren dieses CO_2 und damit gleichzeitig eines großen Teils der Ra-Emanation gab der Rückstand unzweifelhaft die D_3-Linie des He. Dies wurde bestätigt durch Zuschmelzen des Rohres und Vergleich eines Spektrums mit dem eines He-Rohres. Die Koinzidenz der beiderseitigen Linien darf zu mindestens $^1/_{10}$ des Abstandes zwischen D_1 und D_2, oder etwa $^1/_2$ Angström-Einheit angegeben werden. — Diese Beobachtung unterstützt im Falle ihrer Bestätigung die oben erwähnte Theorie und erlaubt die Anwendung gewöhnlicher Methoden auf das Studium der Veränderungen radioaktiver Stoffe.

P. S. Wir haben das Experiment mit 30 mg frischen $RaBr_2$ wiederholt. Ein völlig neuer App. wurde für diesen Zweck konstruiert, und bessere Vorsichtsmaßregeln getroffen, um von der Spektrumröhre das CO_2 und die Emanation fernzuhalten. Das Spektrum war wesentlich das des reinen He unter Hinzutritt von zwei neuen Linien. Die identifizierten Linien sind:

Rot . .	6677,	Grün . .	5016,	Blau . .	4713,
Gelb (D_3)	5876,	Grünblau	4932,	Violett .	4472.

Die neu hinzugekommenen Linien sind eine im Rot und eine im Grün; diese haben wir nicht identifizieren können."

Ramsay selbst hat in einem Vortrage[2] über seine Entdeckung berichtet und schließt daran allgemeine Erörterungen über das periodische System. Er bespricht die verschiedenen Systeme von Newlands, der bereits 1863 eine Einteilung in Oktaven versuchte, von Lothar Meyer und Mendelejeff und andere Aufstellungen, von denen er diejenige von John Stoney besonders bevorzugt (Anordnung in einer logarithmischen Spirale). Ramsay diskutiert dann

1) Ber. **36**. 347.

2) Versammlung deutscher Ärzte und Naturforscher in Kassel 1903.

die Frage, warum zwischen den Atomgewichten keine einfachen Beziehungen bisher gefunden sind. Die Hoffnung, daß die Atomgewichtszahlen bei den vollständig inaktiven Edelgasen eine Regelmäßigkeit zeigen würden, hat sich nicht erfüllt. Er meint, daß, da doch alles in der Natur in beständigem Wechsel begriffen sei, auch die Atomgewichte einem Wechsel unterliegen. Hieran anschließend bespricht Ramsay eingehend seine oben erwähnte Entdeckung. Hinzuzufügen ist noch das Ergebnis, daß die frische Ra-Emanation kein He-Spektrum zeigt, sondern daß dies erst nach einigen Tagen eintritt. Das He-Spektrum wird nach dieser Zeit immer stärker, während das ursprüngliche Spektrum der Emanation immer schwächer wird. Spaltet sich nun das Ra allein in He, so liegt die Annahme nahe, daß die höheren Glieder der Elementenreihen Polymere der niederen sein können, und daß sie bei ihrer Zers. negative Elektrizität fortschleudern, die, entsprechend der Elektronentheorie, Masse besitzt. So könnte man vielleicht hiermit die kleinen Abweichungen von der zahlenmäßigen Regelmäßigkeit der Atomgewichte erklären.

Ebenso wie Ramsay hat Sir W. Crookes einen zusammenfassenden Vortrag über „die moderne Auffassung der Materie (die Verwirklichung eines Traumes)“[1] gehalten. „Vor nahezu einem Jahrhundert träumten Männer der Wissenschaft von Atomen, Molekülen, überweltlichen Teilchen, und dachten sie sich als den Ursprung der Materie: und jetzt sind wir endlich so weit, die Möglichkeit anzuerkennen, daß die chemischen Atome in einfachere Formen der Materie aufgelöst werden können oder sich selbst auflösen in Ätherschwingungen oder elektrische Energie.“ So beginnt Crookes seine geistreichen Bemerkungen über das Uratom der Materie. Redner bespricht zunächt geschichtlich die Entstehung der Auffassung, daß allen Atomen ein gemeinsames Uratom zugrunde liege. Bereits Davy benutzt den Ausdruck „radiant matter“ (strahlende Materie) und hatte eine ähnliche Auffassung davon, wie sie heute in der Elektronentheorie gebraucht wird. Davys großer Schüler Faraday hat den Gedanken weiter ausgesponnen, nach ihm hat besonders Crookes selber sich mit ihm beschäftigt. Redner streift die Arbeiten von J. J. Thomson, Weber, Laurentz, Gauß, Zöllner, Hertz, Helmholtz, Johnston, Stoney, Oliver Lodge, die alle an der Entw. der Elektronentheorie teilgenommen haben, bespricht die Entdeckungen der Röntgen- und Becquerelstrahlen, bis die Entdeckung des Ra durch das Ehepaar Curie „die Träume, die unrealisierbar zu sein

1) Vortrag vor dem internationalen V. Kongreß für angew. Chemie.

schienen, in eine konkrete Form brachten". „... Wir vermuten eine spontane Dissoziation des Ra, und damit steigen uns Zweifel auf an der ewigen Beständigkeit der Materie. Das chemische Atom erleidet eine wirkliche Umwandlung; aber so langsam, daß, wenn wir annehmen, daß eine Million Atome in jeder Sekunde davonfliegen, doch ein Jahrhundert vergeht, bevor das Gewicht sich um ein Milligramm vermindert hat. ... Dieser atomische Zerfall scheint allgemein zu sein und tritt ein, wenn wir ein Stück Glas mit Seide reiben; er wirkt in dem Sonnenschein und in den Regentropfen, in den Beleuchtungskörpern und in der Flamme, er herrscht im Wasserfall und in der sturmbewegten See. And although the whole range of human experience is all too short to afford a parallax whereby the date of the extinction of Matter can be calculated, Protyle, the ‚formless mist', once again may reign supreme, and the hour hand of eternity will have completed one revolution."

N. Begetoff erklärt in seiner Arbeit über die chemische Energie im Zusammenhang mit den vom Radium hervorgerufenen Erscheinungen[1] die unteilbaren Atome für Anhäufungen eines Urstoffes, welcher einen sehr großen Energieinhalt besitzt. Dieser Urstoff kann leicht Äther oder auch ein Konglomerat von Elektronen sein. Wenn sich aus dem Urstoff Atome bilden, so geht Energie verloren, jedoch um so weniger, je größer die Anhäufung. Es muß also schließlich eine Anhäufung geben, die derart groß ist, daß kein Energieverlust bei ihrer Bildung stattgefunden hat. Solche größeren Anhäufungen müssen sich von selber zersetzen, die Grenze scheint schon beim Ra erreicht zu sein.

Mit der Entstehung der Elemente beschäftigt sich auch eine Arbeit von Paul Hebström[2]. Vf. glaubt, daß die Elemente nur dadurch verschieden sind, daß sich ein allen gemeinsamer Grundstoff zu verschieden großen Konglomeraten zusammengefunden hat, und daß überall dort, wo dieser Grundstoff noch existiert, sich fortwährend neue Elemente durch Zusammenlagerung der Grundstoffatome oder durch Anlagerung derselben an andere Elemente bilden. Bei uns jedoch ist der Grundstoff schon vollständig verbraucht, so daß neue Elemente nicht mehr entstehen. Die Elemente bilden aber keine Kugeln, sondern Polyeder von verschiedener Form, und diese Form ist maßgebend für die Wertigkeit und das chemische Verhalten. Man kann die verschiedenen Gruppen mit den verschiedenen Formen

1) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 189—197; Chem. Centr. **1903**. II, 4.
2) Z. anorg. Chem. **29**. 95—106 [1901].

des Kristallsystems vergleichen, und dann haben die Elemente mit den kleinsten Valenzzahlen auch die einfachsten Kristallformen. Vf. stellt eine Tabelle auf, in der er eine vorläufige Zusammenstellung zwischen Kristallformen und Gruppenzahlen vornimmt.

Nimmt man an, was sehr wahrscheinlich ist, daß allen Elementen ein Grundstoff zugrunde liegt, so ist unerklärlich, warum die Atomgewichtszahlen nicht alle ganzzahlige Vielfache einer Grundzahl sind. Es liegen eine Reihe von Versuchen vor, durch Änderung der Grundzahl zu ganzzahligen Atomgewichten zu kommen. Zunächst sei erwähnt, daß Rudolphi[1] in einer Arbeit, die Proutsche Hypothese und die Tendenz der Atomgewichte sich ganzen Zahlen zu nähern, die Annahme von Booth[2], daß die Abweichung der Atomgewichte von ganzen Zahlen auf Verunreinigungen mit noch unbekannten Elementen zurückzuführen sind, bespricht. Die ganze Frage sei so wenig geklärt, daß man vorderhand die Atomgewichte nehmen müsse, wie sie bis jetzt festgestellt sind.

Auch A. Marshall[3] beschäftigt sich mit der Frage der ganzen Zahlen. Auch er kommt zu keinem definitiven Resultat, teilt aber einige Regelmäßigkeiten mit, die er gefunden hat. So stehen die Atomgewichte von Cl, Br, Ag und J in dem Verhältnis 90 : 203 : 274 : 322, Zahlen, die durch 2,53868 (sehr genau!!) dividiert, genau die Atomgewichte dieser Elemente geben. Multipliziert man die Zahlen 7, 18, 23, 39 und 85 mit 1,004, so erhält man die Atomgewichte der Alkalimetalle Li, NH_4, Na, K, Rb. Dividiert man dagegen die Atomgewichte von Pb, Cd, V, Pt, Sn, Ca und Al mit 1,004, so bekommt man ganze Zahlen. Bemerkenswert ist die Regelmäßigkeit in der Horizontalreihe zwischen Zn und V. Die Atomgewichte von V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu und Zn stehen in dem Verhältnis 54:55:58:59:62:67:69. (Division durch 1,0551.) Anscheinend liegt ein Zusammenhang mit den Erscheinungen des Isomorphismus vor.

C. Hollins[4] sucht in einer Arbeit Atomgewichtsgrundzahlen und Prouts Hypothese eine Grundzahl, um möglichst viele Atomgewichtszahlen in ganze Zahlen umzuwandeln. Die Tabelle H = 1 weist unter 67 Elementen nur sechs ganze Zahlen auf, und die Summe aller Abweichungen der übrigen Atomgewichte von ganzen Zahlen beträgt 15,861. Unter Zugrundelegung von O = 16 findet

1) Chemikerz. **25**. 1133.
2) Chem. N. **86**. 262.
3) Ib. **86**. 88—89; Chemikerz. **26**. 663—664.
4) Chem. N. **86**. 147—148.

man 18 ganze Zahlen und die Summe der Abweichungen ist nur noch 10,3. Legt man den Wert 0,99867 zugrunde, so finden sich unter den 17 Elementen H, He, Li, Na, K, O, S, Se, N, F, Cl, C, Cr, Be, Ca, Al und B 15 ganze Zahlen, die Summe der Abweichung ist 0,73. Unter denselben Elementen sind bei der Basis O = 16 nur sechs und bei der Base H = 1 nur drei ganze Zahlen. Vf. beabsichtigt weiter zu rechnen und auch die übrigen Elemente zu einer solchen Annäherung an ganze Zahlen zu bringen.

Eine andere Reihe von Arbeiten beschäftigt sich damit, Formeln aufzustellen, die die Berechnung der Atomgewichte gestatten. So hat S. H. Harries[1] in einer Arbeit Der mathematische Ausdruck des periodischen Gesetzes folgende Beziehungen gefunden. $\log Li : \log Be = Na^2 : Mg^2$; $\log Be : \log B = Mg : Al$; $\log B : \log C = \sqrt{Al} : \sqrt{Si}$; $\log C : \log N = \sqrt{Si} : \sqrt{P}$; $\log N : \log O = P : S$; $\log O : \log F = S^2 : Cl^2$. Mit Hilfe solcher Regelmäßigkeiten berechnet Vf. die Atomgewichte einiger noch unbekannter Elemente. Für das unter Te stehende Element ergibt sich 212,58; für das unter Jod 218,94; für das auf Lanthan folgende 221,45; für das auf Ba folgende 208,23; für das auf Cs folgende 204,6; für die auf Mn folgenden 98,87, 189,51 und 246,71; für das unter Ta fehlende 235,32; ferner hat das zwischen Br und Rb fehlende Element das Atomgewicht 81,05 usw.

Auch R. J. Hughes stellt in einer Arbeit Beziehungen zwischen den Atomgewichten[2] Rechnungen über die numerischen Beziehungen der Atomgewichte an. Die gefundenen Regelmäßigkeiten sind aber nicht hervortretend genug, um einen tieferen Einblick in unser periodisches System hoffen zu lassen. Ebenso verhält es sich mit einer von Vincent[3] aufgestellten Formel für die Berechnung der Atomgewichte. Auch Mills[4] stellt eine Formel für die Atomgewichtsberechnung auf, und schließt aus ihr, daß O = 15,94 ist, woran er Betrachtungen über die Unsicherheit der Zahl 15,88 schließt; dies genügt, um den geringen Wert derselben darzutun.

Zum Schluß erwähnen wir eine Arbeit von A. Partheil über die zahlenmäßige Beziehung der Atomgewichte[5]. Vf. bespricht das periodische System der Elemente und die verschiedenen Arbeiten darüber. Er selbst hat folgendes gefunden, dem er, wie der Schluß seiner Arbeit zeigt, einen ganz besonders erschütternden Wert beilegt. Multipliziert man das Atomgewicht des H und des U, der

1) J. Physic. Chem. 5. 577—586 (1901).
2) Chem. N. 88. 298—299; Chem. Centr. 1904. I, 241.
3) Phil. Mag. 4. 103—115 (1902).
4) Ib. (5) 29. 543—549.
5) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 13. 9.

Elemente mit dem niedrigsten und höchsten Atomgewicht, mit 16, so erhält man $1{,}008 \cdot 16 = 16{,}128$ und $238{,}5 \cdot 16 = 3816$, Zahlen, welche von den Schwingungszahlen des Subkontra-C = 16 und des viergestrichenen h = 3840 um weniger abweichen, als dies bei temperierter Stimmung (16,165 und 3906,168) der Fall ist. Mit anderen Worten: der Mensch vermag mit dem Gehör ein etwa ebensogroßes Intervall von Schwingungen (acht Oktaven) als Stoff zu empfinden, wie ihn das Ohr als musikalische Töne wahrzunehmen imstande ist. Der Grundgedanke, von dem Vf. ausgeht, besteht in der Annahme, daß der Stoff nichts anderes ist, als eine Energieform, und daß, da alle anderen Energieformen durch Schwingungen erklärt werden, auch der Stoff durch solche zu erklären sei. Durch Multiplikation der Atomgewichte der übrigen Elemente mit 16 erhält man Zahlen, welche bei der überwiegenden Mehrzahl der Elemente mit den Schwingungszahlen gewisser Töne gut übereinstimmen. Vf. leitet hieraus das Gesetz ab:

$$AG = o \cdot i.$$

Wenn man nämlich das Atomgewicht (AG) durch eine der Oktavenzahlen 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 und 128 dividiert, und zwar die Oktavenzahl so wählt, daß die resultierende Zahl zwischen 1 und 2 liegt, so bekommt man Zahlen, die mit den Intervallen der in einer physikalisch reingestimmten Oktave liegenden Töne (es gibt deren 30) annähernd (d. h. bis auf 4 %) übereinstimmen.

Vf. hat folgendes nicht berücksichtigt: Denke man sich, es gäbe 100 Elemente, die ein Atomgewicht zwischen 2 und 4 haben, so müssen 30 von diesen, wenn sie durch 2 dividiert werden, Zahlen ergeben, die dann mit den Intervallen der 30 Töne der Oktave auf 1 % genau übereinstimmen; oder mit anderen Worten: Die Wahrscheinlichkeit, daß man durch Division von 100 zwischen 2 und 4 liegenden Zahlen durch 2 eine Zahl bekommt, die auf 1 % mit einer der Intervallzahlen übereinstimmt, ist $^1/_3$, und da Vf. nun auch solche Zahlen für übereinstimmend erklärt, die bis 4 % abweichen (z. B. Sn 1,86 statt 1,8), so ist die Wahrscheinlichkeit gleich 1 dafür, daß sämtliche zwischen 1 und 240 existierenden Zahlen, die auf 1 % abgerundet sind, durch die Division mit 1, 2, 4 usw. solche Zahlen ergeben, die mit den Interferenzzahlen übereinstimmen, d. h. mit einer Genauigkeit übereinstimmen, mit der sich Vf. für die Aufstellung genügen ließ. Dies zeigt sich sofort, wenn man statt der bekannten Atomgewichtszahlen die Zahlen 42,7, 77, 111, 125 wählt, die gerade in der Mitte zwischen zwei wirklich existierenden Atomgewichtszahlen stehen. Diese Zahlen geben, durch 32, resp. 64

dividiert, Werte, welche ganz genau, d. h. auf 1 ‰ genau mit Intervallzahlen übereinstimmen, nämlich 1,333, 1,2, 1,736 und 1,953. Es war also nicht gut möglich, daß mit dem Gesetz des Vf. $AG = o \cdot i$ irgend eine Atomgewichtszahl nicht gut übereinstimmt, ob sie nun einem wirklich existierenden Element entspricht, oder nicht. Wo bleibt ferner die Theorie des Vf., wenn man statt $O = 16$ eine andere Atomgewichtsbasis wählt?!

Eine Reihe von Arbeiten befaßt sich der Beziehung der versch. Eigenschaften der Elemente zu ihrem Atomgewicht. Zunächst haben sowohl N. Tarugi und Q. Checchi[1] wie auch J. Locke[2] gefunden, daß zwischen der Lsl. und dem periodischen System keine Beziehungen zu herrschen scheinen. Nach Ansicht des Ref. ist die Lsl-frage überhaupt noch zu wenig erforscht, als daß man Hoffnung haben könnte, irgend welche Beziehungen zu finden.

G. Rudorf beschäftigt sich in einer Arbeit: „Vergleichende Studien im periodischen System, die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente" ebenfalls mit der Beziehung versch. Eigenschaften, besonders der Stabilität von Verbb. zu dem periodischen System. Die Spekulationen des Vf. sind dem Ref. nicht recht klar geworden, jedenfalls geht daraus hervor, daß es auch hier noch nicht gelungen ist, einfachere Beziehungen zu finden.

G. Martin[3] behandelt in einer Arbeit: Einige Bemerkungen über die Beziehungen zwischen Metallen und Nichtmetallen die metallische oder nichtmetallische Natur der Elemente. Nach seiner Theorie (vgl. S. 55) müßten die Metalle beim absoluten Nullpunkt Nichtleiter der Elektrizität und der Wärme sein. Sie müßten ihren Metallglanz verlieren, der bei gewöhnlicher Temp. ihre natürliche Farbe unterdrückt; die meisten Metalle haben sehr lebhafte Farben, wie man an ihren Dämpfen sehen kann. Die elektropositiven und elektronegativen Valenzen verschwinden. (Nach Ansicht des Ref. scheint mehr das Verhalten der Verbb. bei hohen Tempp. auf ein Verschwinden der Valenzen hinzudeuten). Diesen letzteren Gedanken führt Vf. genauer aus und benutzt u. a. folgende Annahmen: Er erklärt z. B. den C für ein Nichtmetall, welches vier negative Valenzen habe, während das Sn vier positive besitze. Ferner sei das J, wenn einwertig, durchaus elektronegativ, während, wenn es dreiwertig sei, es elektropositiv sei. Als Beispiele werden die Stoffe KJ und $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!> J$ — angeführt. Ähnlich sei es mit dem N. Vf.

1) Gaz. chim. **31**. II. 417—445 (1901).
2) Am. Chem. J. **27**. 454—481 (1902).
3) Chem. N. **87**. 162—163.

kommt zu dem Schluß: „daß eine, und nur eine Art von Elektron die Erscheinung der chemischen Valenz hervorbringt. Die Elektronen können einem Atom eine elektropositive oder elektronegative Natur verleihen, je nachdem ob sie schwach oder stark von dem Atom festgehalten werden".

Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit der Beziehung zwischen der Stellung der Elemente im periodischen System und ihren Spektrallinien. Es sei z. B. erwähnt, daß Watts[1] aus diesen Beziehungen zu finden geglaubt hat, daß das Atomgewicht des Ra 224,9 sei, während Frau Curie auf chemischem Wege 225 fand.

Demgegenüber weist C. Runge in einer Arbeit Beziehung zwischen Spektrum und Atomgewicht[2] nach, daß Watts bei seinen Versuchen keine homologen Spektrallinien betrachtet hat. Nach der Methode von Watts[3] könne man alle möglichen Atomgewichte finden. Betrachtet man dagegen homologe Linien, so bekommt man unzweideutige Resultate.

Auch Hugh Ramage behandelt in seiner Arbeit Vergleichendes Studium der Spektren, Dichten und Schmelzpunkte und die Beziehung zwischen Eigenschaften und Atomgewichten dasselbe Problem.

Die ganze Frage ist sehr klar in einem Vortrag von C. Runge[4] über das Gesetzmäßige in den Spektren der Elemente dargestellt worden. Im Jahre 1876 fand W. Huggins, daß das Spektrum des Sterns α-Lyrae im Ultraviolett in einer Reihe von Linien ausklingt, die vollkommen regelmäßig gelagert sind (Fig. 10). Es zeigte sich, daß sie die Fortsetzung der Reihe von schon bekannten H-Linien bilden, und daß die Schwingungszahlen der ganzen Reihe sich mit beispielloser Genauigkeit durch eine von Balmer gefundene, einfache Formel ausdrücken lassen: Schwingungszahl $= A(1 - 4/n^2)$. Dabei bedeutet A eine Konst. und für n muß man die Reihe der ganzen Zahlen $n = 3, 4, 5 \ldots$ einsetzen. Später wurden auch in einer großen Anzahl von anderen Spektren ähnliche Reihen von Linien entdeckt. Fig. 11 gibt eine Zeichnung der Spektren der Alkalien aus Kaysers Handbuch der Spektralanalyse: Jedes Spektrum ist in drei Serien zerlegt: Eine Serie, die weit nach der Seite der kleinen Wellenlängen verläuft (die Hauptserie) und zwei Serien, die an derselben Stelle auslaufen (erste und zweite Nebenserie). Die

---

1) Phil. Mag. **6**. 64.
2) Ib. (6) **6**. 698—701; Chem. Centr. **1904**. I. 138.
3) Proc. Lond. R. Soc. **70**. 1—27.
4) Z. Elektroch. **10**. 119—123.

Glieder jeder Serie können, ähnlich wie beim H, in einer Formel zusammengefaßt werden, die zwei weitere Konstt. erhält, über die man passend verfügen kann. Die Genauigkeit der Formel erreicht bei-

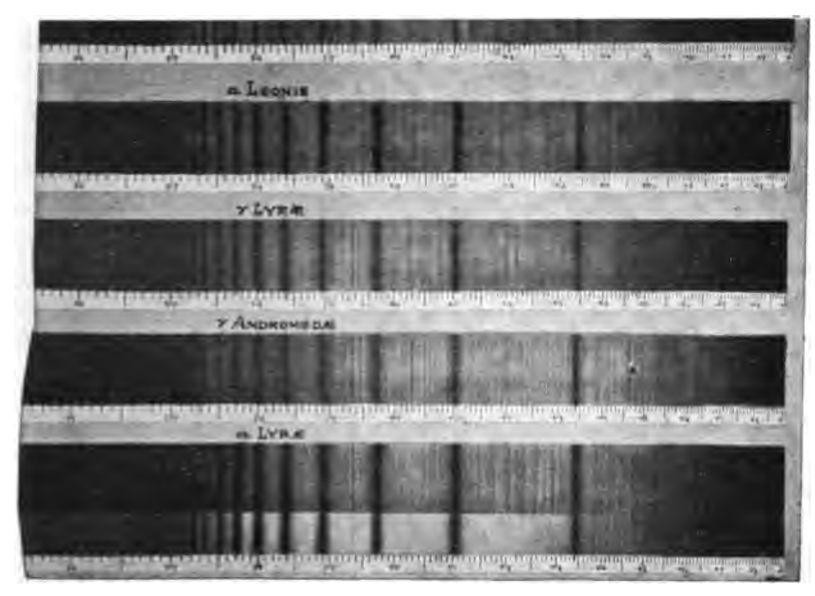


Fig. 10.

Fig. 11.

nahe die Genauigkeit der Messung, bei der in der Regel die Einheit der fünften Stelle, manchmal sogar die der sechsten noch sicher ist.

Durch die Serien ist es möglich, die Spektren verwandter chemischer Elemente aufeinander zu beziehen. Sie entsprechen sich Punkt für Punkt von Element zu Element. So kann man z. B. mit

Sicherheit sagen, daß die gelben Na-Linien für Na dasselbe sind, was die beiden roten K-Linien 7666 und 7699 für K, die Rb-Linien 7806 und 7950 für Rb, die beiden Cs-Linien 9172 und 9212 für Cs sind. Man nennt solche einander entsprechende Linien homolog. Ähnliches gilt von den anderen Gruppen chemischer Elemente, in deren Spektren Serien beobachtet worden sind. So kann man z. B. mit Sicherheit die violette Ca-Linie 4226 für homolog mit der blauen Sr-Linie 4607 und der grünen Ba-Linie 5535 erklären. Sie spielen, obwohl sie nicht Glieder einer Serie sind, in den Spektren durchaus dieselbe Rolle. Man erkennt das am ganzen Verhalten der Linien.

Eines der feinsten Mittel, Linien versch. Spektra als homolog zu erkennen, bildet ihr Verhalten, wenn die Lichtquelle in ein starkes magnetisches Feld gebracht wird. Die Linien werden durch das magnetische Feld in mehrere Komponenten zerlegt, und zwar ist die Zerlegung bei versch. Linien versch. Es gibt Zerlegungen in 3, es gibt solche in 4, 6, 9 und mehr Komponenten. Homologe Linien aber werden in der gleichen Weise zerlegt, und zwar nicht nur was die Zahl der Komponenten, sondern auch was ihren Abstand betrifft, wenn man den Abstand in der Skala der Schwingungszahlen mißt. Fig. 12 zeigt die Zerlegung der beiden gelben Na-Linien durch ein magnetisches Feld von etwa 30000 C.G.S.-Einheiten in 15facher Vergrößerung. Die Erscheinung bietet ein Mittel dar, um zu erkennen, welche Linien in versch. Spektren homolog sind. Die homologen Linien einer Gruppe von verwandten Elementen haben nun vom chemischen Standpunkt ein Interesse, weil ihre Perioden mit dem Atomgewicht einen Zusammenhang zeigen. Man sieht in Fig. 11 der Spektra der Alkalien, wie die homologen Linien mit wachsendem Atomgewicht nach der Seite der langsameren Schwingungen rücken. Ähnliches gilt auch von anderen homologen Linien. Hugh Ramage hat darauf aufmerksam gemacht, daß der Zusammenhang noch deutlicher wird, wenn man die Schwingungsperiode als Funktion des Quadrates des Atomgewichtes auffaßt. Runge und Precht haben ein Gesetz aufgestellt, nach welchem der Logarithmus des Atom-

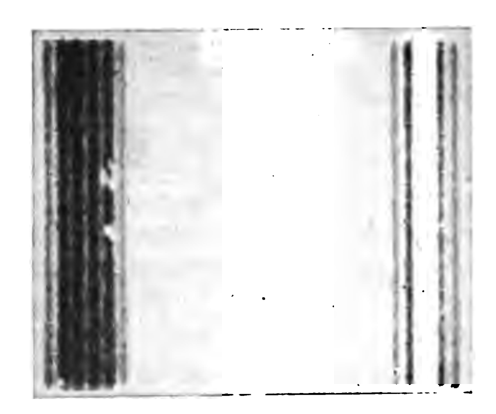


Fig. 12.

gewichtes eine lineare Funktion des Abstandes der homologen Linienpaare ist. Wenn man die Logarithmen als Abszisse und Ordinate aufträgt, so erhält man für jede Gruppe von chemischen Elementen eine gerade Linie. Fig. 13 gilt für die Alkalien, für Cu, Ag, Au und für Bo, Al, Ga, In, Tl. Fig. 14 zeigt dieses Gesetz für Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Danach ist das Atomgewicht des Ra = 230, während

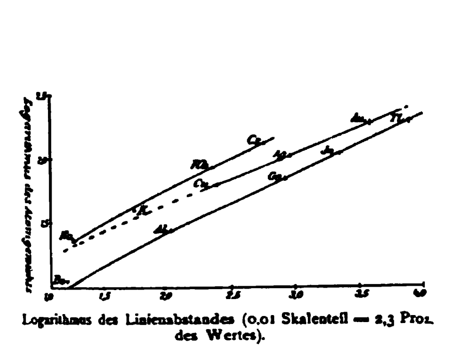


Fig. 13.

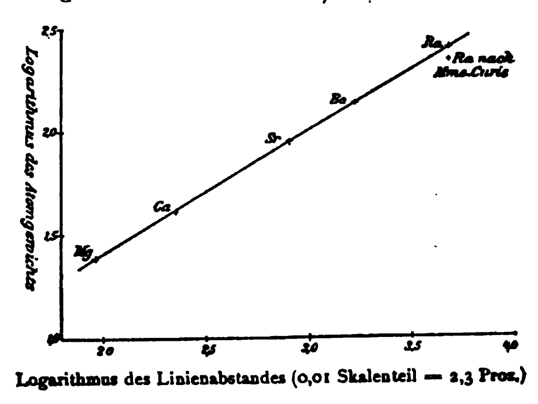


Fig. 14.

Frau Curie 225 analytisch gefunden hat, vielleicht infolge von Verunreinigungen. „Es deutet alles darauf hin, daß es einst möglich sein wird, eine Theorie der schwingenden Systeme zu geben, deren Perioden wir mit großer Genauigkeit zu messen imstande sind. Diese Theorie wird eine Astronomie des Mikrokosmos sein und wird uns die chemischen Eigenschaften eines Elementes im Zusammenhang mit seinem Spektrum verstehen lehren."

Elektroaffinitätstheorie. — Zu der Polemik[1] zwischen Locke einerseits und Abegg und Bodländer andererseits über die Elektroaffinitätstheorie ist noch eine Erwiderung von R. Abegg und G. Bodländer erschienen: Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen, Entgegnung an James Locke[2], über deren Inhalt wir bereits nach anderer Quelle berichtet haben[1]. Über sonstige Anwendungen der Theorie berichten wir unter den einzelnen Kapiteln, zu denen die betreffenden Arbeiten gehören, nur über Beziehung zwischen Elektroaffinität und Lsl. von Gasen seien hier zwei Untersuchungen erwähnt.

1) Jahrb. **10**. 81.
2) Z. anorgan. Chem. **34**. 180—186.

So untersuchte W. H. Mc. Lauchlan den Einfluß von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom[1]. Die Lsl. von H_2S in versch. Salzlsgg. gab gute Übereinstimmung mit den Dampfdruckmessungen derselben entsprechend dem Henryschen Absorptionsgesetz. Um die Dampfdrucke zu messen, wurde elektrolytisch entw. H_2 durch die Lsg. geleitet, der von ihm aufgenommene H_2S durch eine $CuSO_4$-Lsg. absorbiert, und aus der Leitf-zunahme der letzteren infolge der H_2SO_4-Bildung auf den Gehalt des H_2 an H_2S und auf den Dampfdruck des H_2S über der Lsg. geschlossen. Gelöste Salze haben einen erniedrigenden Einfluß auf die Lsl. der H_2S, und zwar ist der Einfluß von der Natur des Salzes abhängig. Im allgemeinen deckt sich die Reihenfolge der Salze in bezug auf ihren erniedrigenden Einfluß mit derjenigen, in der sie die Lsl. des NH_3 und anderer Stoffe beeinflussen, wie auch die Lsl. von J_2 und Br_2, die Vf. untersuchte; die Lsl. von J_2 und Br_2 wird durch die stark erniedrigenden Salze erniedrigt, durch die weniger stark erniedrigenden erhöht. Ein Versuch, die Lsl. von H_2S und J_2 in Essigsäure-Wasser- und Alkohol-Wasser-Gemischen mit einer rein chemischen Lsg-theorie in Übereinstimmung zu bringen, scheiterte; bald fand sich Übereinstimmung, bald nicht. Der Temp-koeffizient der Lsl-beeinflussung ist verschwindend klein, auch dann, wenn man eine chemische Rk. der Gase mit den Salzen oder dem Wasser als sicher annehmen kann. Es ist also dieser Temp-koeffizient kein Kriterium für die Bildung solcher Verbb.

Franz Goldschmidt berichtet über die Änderung des Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz[2]. Um die Gleichgewichtskonst. K der Rk.

$$NH_3 \text{ gelöst} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

zu ermitteln, hat Vf. früher die Dampfdruckerniedrigung des NH_3 durch Zusatz von Harnstoff bestimmt. Er hatte für die Konst. K einen negativen Wert gefunden, der natürlich keine physikalische Bedeutung haben kann. Dieses Ergebnis lag aber, wie Vf. jetzt gefunden hat, an einem Rechnungsfehler. Die umgerechneten Werte stimmen aber auch nicht mit der Gleichung, die sich aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten läßt, und man muß annehmen, daß entweder die Konst. obiger Rk., oder die Diss-konst. des NH_3 oder aber der Absorptionskoeffizient durch den Harnstoffzusatz geändert wird. Von den ersten beiden ist es unwahrscheinlich, es muß also der letztere

1) Z. physik. Chem. 44. 600—633.
2) Z. anorgan. Chem. 36. 88—91.

durch den Zusatz beeinflußt werden. Vf. gibt eine Tabelle über die relative Lsl-erniedrigung des NH_3 durch Harnstoff. Die relative Erniedrigung ist unabhängig von der Konz. des NH_3 und von der des Harnstoffs. Stickoxydul wird in seiner Lsl. durch Harnstoff nicht beeinflußt, HN_3 dagegen sehr. Die Wirkung des Harnstoffes auf die NH_3-Lsl. ist von ungefähr derselben Größenordnung wie diejenige von Elektrolyten. Wahrscheinlich liegt die Erklärung in der Tatsache, daß sowohl Harnstoff wie auch NH_3 Basen sind, und daß diese Körperklasse, wie Sackur gezeigt hat, eine starke gegenseitige Lsl-beeinflussung zeigt, die nicht von der absoluten, sondern der relativen Stärke der beiden Basen abzuhängen scheint.

Schließlich erwähnen wir hier eine interessante Arbeit von R. Abegg[1] über die Stabilität von Salzen mit oxydationsfähigen Kationen und Anionen, die zeigt, wie eng elektrochemisches Verhalten mit den rein chemischen Erfahrungen in Beziehung gebracht werden kann. Die Grundlagen dieser Betrachtungen sind bereits von Nernst[2] angedeutet und von Abel[3] auf Anregung von Nernst entw. worden. — Der negative Wert der elektrolytischen Potentiale ist die Tendenz der Ionen, unter Ladungsabgabe die Lsg. zu verlassen. Setzt man $H^{\cdot} \rightarrow H_2 = 0$, so erhält man für die Entladungstendenz folgende Zahlen:

$K^{\cdot}$	$-3{,}20 + 0{,}058 \log c$		$Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$> +0{,}863 + \frac{1}{4}\, 0{,}058 \log c$
$Mg^{\cdot\cdot}$	$-1{,}85 + \frac{1}{2}\, 0{,}058$ „ „		$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	$> +1{,}079 + \frac{1}{3}\, 0{,}058$ „ „
$Zn^{\cdot\cdot}$	$-0{,}77 + \frac{1}{2}\, 0{,}058$ „ „			
$Fe^{\cdot\cdot}$	$-0{,}34 + \frac{1}{2}\, 0{,}058$ „ „		F'	$-1{,}96 + 0{,}058$ „ „
$Pb^{\cdot\cdot}$	$-0{,}148 + \frac{1}{2}\, 0{,}058$ „ „		Cl'	$-1{,}417 + 0{,}058$ „ „
$Cu^{\cdot\cdot}$	$+0{,}329 + \frac{1}{2}\, 0{,}058$ „ „		Br'	$-0{,}993 + 0{,}058$ „ „
$Hg_2^{\cdot\cdot}$	$+0{,}750 + \frac{1}{2}\, 0{,}058$ „ „		J'	$-0{,}520 + 0{,}058$ „ „
$Ag^{\cdot}$	$+0{,}771 + 0{,}058$ „ „			

Die Salze nun, bei denen die Summe dieser Entladungstendenzen von Kation und Anion > 0, d. h. positiv ist, müssen der Tendenz folgen und paarweise in den neutralen Zustand übergehen, indem sie gegenseitig ihre Ionenladungen neutralisieren. Schwächer als das J sind die Anionenbildner CN, S, Se, Te, As, P, B, C, Si usw., und daher rührt es, daß nur wenige Metalle mit diesen Anionen Verbb. bilden, die in wäss. Lsg. stabil sind. Sie entziehen sich der Ladung dadurch, daß sie schwer lsl. werden, oder wenig diss. sind. Ähnlich

1) Z. Elektroch. 9. 569—572.

2) Nernst-Wilsmore, Z. Elektroch. 7. 254 (1900); Wilsmore, Z. physik. Chem. 35. 391 (1900); Jahrb. 7. 181 ff.

3) Z. anorgan. Chem. 26. 361 (1901); Jahrb. 8. 212.

liegen die Verhältnisse, wenn die Kationen und Anionen ein bestimmtes Oxydations- oder Reduktionspotential besitzen, d. h. wenn sie eine (in Volt meßbare) Tendenz besitzen, in einen niederen oder höheren Oxydationszustand überzugehen.

Nach den Arbeiten von Peters[1], Luther[2], Bodländer[3], Abel[4], Haber[5] und Inglis[6] ist z. B. die Tendenz zur Abgabe einer + Ladung unter Übergang in die niedrigere Oxydationsstufe für

$$Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} = +\,0{,}710 + 0{,}058 \log \frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}} \text{ Volt},$$

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} = +\,0{,}204 + 0{,}058 \log \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot}} \quad \text{"}$$

$$CrO_4'' \rightarrow Cr^{\cdots} = \text{ca.} + 1{,}3 + {}^1/_3 \cdot 0{,}058 \log \frac{CrO_4'' \cdot H^{\cdot 8}}{Cr^{\cdots}},$$

$$2\,Hg^{\cdot\cdot} \rightarrow Hg_2^{\cdot\cdot} = +\,0{,}87 + {}^1/_2 \cdot 0{,}058 \log \frac{Hg^{\cdot\cdot 2}}{Hg_2^{\cdot\cdot}}.$$

$$MnO_4'' \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} = +\,1{,}48 + {}^1/_5 \cdot 0{,}058 \log \frac{MnO_4'' \cdot H^{\cdot 8}}{Mn^{\cdot\cdot}}.$$

Man kann mittels solcher Zahlen z. B. die Frage beantworten, wieviel Ferro- neben Ferrisalz in einer bestimmten Lsg. bei Sättigung mit elementarem Halogen bestehen kann: In einer Jodidlsg. (z. B. KJ) ist die Tendenz der J′-Ionen, + Ladungen aufzunehmen, d. h. in Gestalt von J_2 aus der Lsg. auszutreten:

$$J' \rightarrow J_2 = -\,0{,}520 + 0{,}058 \log J' \text{ Volt};$$

in einer Ferri-Salzlsg. ist die Tendenz (die von den J′-Ionen benötigten) + Ladungen abzugeben:

$$Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} = +\,0{,}710 + 0{,}058 \log \frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}.$$

Gleichgewicht kann nur bestehen, wenn beide Tendenzen zusammen gleich 0 werden, also

$$+\,0{,}710 + 0{,}058 \log \frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}} - 0{,}520 + 0{,}058 \log J' = 0.$$

Daraus berechnet sich

$$\frac{Fe^{\cdots} \cdot J'}{Fe^{\cdot\cdot}} = \frac{1}{1900}.$$

1) Z. physik. Chem. **26**. 193 (1898).
2) Ib. **30**. 652 (1899).
3) Z. anorgan. Chem. **31**. 470 (1902).
4) Ib. **26**. 377 (1901); vollständigere Literatur s. Schaum und v. d. Linde, Z. Elektroch. **9**. 406.
5) Z. Elektroch. **7**. 1051 (1901). 6) Ib. **9**. 226.

Die chemische Bedeutung hiervon ist, daß in einer n-Jodidlsg., welche Ferrosalz enthält, durch Einbringen von J_2 nur etwa $^1/_{2000}$ des Ferro-Eisens in Ferri-Eisen oxydiert werden kann, oder daß beim Zusammenbringen von Ferrisalz mit Alkalijodid so gut wie sämtliches Fe unter Absch. von J_2 in Ferrosalz übergeht. Ein Ferrijodid ist also praktisch nicht, d. h. nur neben einem enormen Überschuß von Ferrojodid, beständig. Anders das Bromid, wofür sich berechnet

$$\frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot} \cdot Br'}{Fe^{\cdot\cdot}} = 10^{4,88} = 76000,$$

d. h. selbst in sehr bromidreichen Lsgg. wird durch Br eine praktisch vollständige Überführung von Ferro- in Ferrisalz bewirkt und das Ferribromid ist eine beständige Verb.

Ähnliche Rechnungen stellt Vf. für Kupferhalogenverbb. an, woraus sich allgemein übereinstimmend mit der Erfahrung ergibt, daß CuCl und CuBr durch freies Halogen so gut wie vollständig in die Cupriverbb. überführt werden, daß dagegen aus CuJ und J_2 nur sehr wenig CuJ_2 gebildet wird. Zu weiteren Rechnungen derart fehlt es an Zahlen, wohl aber kann man aus gewissen Rkk. ein annäherndes Urteil über die Größe der Oxydationspotentiale gewinnen. So zeigt z. B. die Rk. zwischen Ferrisalz und lsl. Sulfiden

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + S'' = 2Fe^{\cdot\cdot} + S,$$

daß die Rk-tendenz

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} > S \rightarrow S'';$$

oder die Rk. zwischen Permanganat und Ferrosalz,

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 5Fe^{\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 5Fe^{\cdot\cdot\cdot},$$

daß die Tendenz

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} > Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot};$$

oder die Rk.

$$MnO_2 + SO_2 = MnSO_4,$$

daß $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} > SO_3'' \rightarrow SO_4''$; oder die Reduktion von Silbernitrat durch arsenige Säure, daß

$$Ag \rightarrow Ag^{\cdot} < As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow As^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Es existiert also weder Ferrisulfid, noch Ferropermanganat, noch Manganisulfit, noch Silberarsenit.

Bekannt und im Sinne obiger Ausführung zu deuten, ist ferner die Tatsache, daß von Metallen mit mehreren Oxydationsstufen fast stets höhere Chloride (und Fluoride) existieren, als Jodide, offenbar weil das Oxydationspotential zu hoch wird, um mit J'-Ionen Gleichgewicht halten zu können. Hierhin gehört z. B. Vanadin, Chrom, Mangan, Cer. Auch die leichtere Abspaltbarkeit des J_2 aus HJ,

AuJ_3, PtJ_4, TlJ_3 im Vergleich zu der des Cl_2 aus den entsprechenden Chloriden ist ein Beweis für die Wechselwirkung von Kation und Anion durch Oxydation, d. h. Ladungsaustausch. Allerdings dürfte in manchen Fällen die Rk-gschw. zu berücksichtigen sein.

Phasenlehre.

In einem Vortrage, welchen van't Hoff[1] im Hofmannhause über die Phasenlehre gehalten hat, wird darauf hingewiesen, daß sich allmählich eine gewisse Übertreibung in Bezug auf den Umfang der Tragweite der Phasenregel entwickelt hat. „Die große Bedeutung der Phasenregel liegt eben nicht in dem Werte, welchen dieselbe als Leitfaden bei der Untersuchung hat, sondern mehr im pädagogischen Werte bei Behandlung und Klassifikation der Gleichgewichtserscheinungen." Weiterhin formuliert er die Phasenregel folgendermaßen: „Ein System von r Phasen und n unabhängigen veränderlichen Bestandteilen ist $n + 2 - r$ Änderungen der Phasen fähig. Daher ist, wenn $r = n + 2$, keine Änderung der Phasen möglich." Am Schluß des Vortrages wird die Frage aufgeworfen, ob r auch größer als $n + 2$ sein könne. Dieser Fall tritt ein bei Körpern, welche durch einen asymmetrischen Bau optische Aktivität besitzen. Es ist dann stets für n zu setzen $n + 1$. Beim Systeme: Natriumchlorat und Wasser haben wir z. B. vier Phasen, nämlich Dampf, inaktive Lsg. und die beiden enantiomorphen Formen des Chlorates (rechts- und linksdrehend). Trotzdem nur zwei unabhängige veränderliche Bestandteile vorliegen bei vier Phasen, hat das System noch den Freiheitsgrad 1. Wir können z. B. die Temperatur variieren, ohne daß sich die Zahl der Phasen ändert. Die Ursache dieser Abweichung der Phasenregel soll darin liegen, daß sie eine thermodynamische Konsequenz ist, und daß rechts- und linksdrehende Modifikationen vom üblichen thermodynamischen Standpunkte aus identisch sind.

Im Anschluß an diesen Vortrag van't Hoffs wurde nun versucht, diese Ausnahmen von der Phasenregel zu beseitigen. So stellte Wegscheider[2] eine neue Definition des Begriffes der unabhängigen Bestandteile der Phasen eines Systemes auf, welche weder von den darin enthaltenen chemischen Elementen ausgeht, noch fordert, daß jede Phase aus sämtlichen Bestandteilen aufgebaut sein soll. „Unabhängige Bestandteile sind jene Stoffe, welche notwendig

1) Ber. chem. Ges. **35**. 4253—4264.

2) R. Wegscheider, Z. physik. Chem. **43**. 89—92.

und hinreichend sind, um unter den Versuchsbedingungen (d. h. innerhalb der in Betracht gezogenen Zeiten, Mengenverhältnisse, Druck- und Temp-grenzen) 1. die Gleichgewichtszustände des Systems aufzubauen und 2. beim Gleichgewichte die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase auszudrücken." Bezüglich der Phasen wird noch bemerkt, daß zwei Phasen nur dann als verschieden zu betrachten sind, wenn sie unter den Versuchsbedingungen nicht ineinander umgewandelt werden können.

In einer zweiten Abhandlung sucht Wegscheider[1] die Phasenregel auch auf die optisch-aktiven Substanzen auszudehnen. Die übliche Ableitung der Phasenregel gilt nur, wie schon van't Hoff andeutete, für Phasen, welche thermodynamisch verschieden sind. Sie wird aber ungültig bei thermodynamisch gleichen Phasen, d. h. bei solchen Phasen, welche aus denselben unabhängigen Bestandteilen bestehen und deren Vol. und innere Energie für die Masseneinheit in gleicher Weise von Druck, Temp. und chemischer Zus. abhängt. Solche thermodynamisch gleiche Phasen können aber immer noch andere Verschiedenheiten aufweisen, hierher gehört z. B. die optische Aktivität, und die Verschiedenheit derartiger thermodynamisch gleicher Phasen muß beim Gleichgewichte neben p und T (den thermodynamischen Veränderlichen) noch durch neue Variable ausgedrückt werden, die sich auf jene Unterschiede beziehen. Dadurch wird in einem solchen Falle optischaktiver Substanzen also die Zahl der Veränderlichen vermehrt und zugleich die der Bedingungsgleichungen. Haben wir in einem Systeme β Phasen mit ν thermodynamisch gleichen Gruppen, welche n Phasen bilden, so ist die Anzahl der thermodynamisch versch. Phasen $\beta' = \beta - n + \nu$. Die Anzahl der Freiheiten ist dann also $F = \alpha - \beta + 2 + n - \nu$.

Wenn also in einem System beim Gleichgewichte thermodynamisch gleiche, aber in andern Eigenschaften versch. Phasen auftreten, so wird dadurch die Höchstzahl der koezistierenden Phasen vergrößert, aber der mögliche Phasenzuwachs wird durch die Thermodynamik allein nicht bestimmt. Die Zahl der koezistierenden thermodynamisch versch. Phasen und die Freiheit des Systems wird durch das Auftreten thermodynamisch gleicher Phasen nicht beeinflußt. Wegscheider betrachtet als thermodynamisch gleiche, unabhängige Bestandteile eines im Gleichgewichte befindlichen Systems solche, welche auf das Vol. und die innere Energie (Potential und Entropie) jeder Phase des Systems denselben Einfluß ausüben. Wenn demnach für

1) R. Wegscheider, Z. physik. Chem. 43. 93—103.

bestimmte Werte der Konz. im Systeme Gleichgewicht besteht, so ist auch der durch Vertauschung der Konz. zweier thermodynamisch gleicher, unabhängiger Bestandteile in allen Phasen entstehende Zustand ein Gleichgewichtszustand. Das Auftreten thermodynamisch gleicher, unabhängiger Bestandteile ist auf die Form der Phasenregel ohne Einfluß.

Wenden wir diese neuen Begriffe und Definitionen auf den schon erwähnten Fall der optisch aktiven Substanzen an, so ergibt sich folgendes: Wenn in einem Systeme zwei feste Phasen auftreten, die sich nur durch das Zeichen des Drehungsvermögens unterscheiden, so tritt eine Vermehrung der Phasenzahl gegenüber der durch die Phasenregel geforderten nur ein, wenn die optischen Antipoden als ein unabhängiger Bestandteil existieren. Letzteres trifft zu, wenn entweder der Stoff nur im kristallisierten Zustande Drehungsvermögen zeigt ($NaClO_3$), oder wenn er unter den Versuchsbedingungen Autorazemisation erleidet. Bilden dagegen die optischen Antipoden zwei unabhängige Bestandteile, so gilt die gewöhnliche Phasenregel. Die beiden Fälle unterscheiden sich auch insbesondere dadurch, daß in Systemen, welche optische Antipoden als gesonderte feste Phasen enthalten, durch den Wegfall einer der beiden drehenden festen Phasen im zweiten Falle eine Freiheit entsteht, im ersten aber nicht.

Im Gegensatz zu Wegscheider sucht Byk[1] nachzuweisen' daß die Thermodynamik für sich allein imstande ist, ein richtiges und vollständiges Bild der beobachteten Erscheinungen zu geben. Die Thermodynamik vermag zutreffende Angaben zu machen über den Freiheitsgrad beliebiger, auch aus aktiven Bestandteilen aufgebauter Systeme. Die alte Plancksche Definition der Phase wird deshalb erweitert und durch folgende ersetzt: „Selbständige Phase ist jeder als physikalisch-homogen angenommene, räumlich durch anders geartete Teile begrenzte Teil eines Systems, durch dessen Hinzufügung zu einem bestehenden System die Zahl der Bedingungsgleichungen stärker vermehrt wird als die der unabhängigen innern Variabeln.“ Die scheinbaren Abweichungen von der Phasenregel verschwinden bei dieser Definition. Man muß indessen bezüglich der Systeme mit optisch aktiven Körpern unterscheiden, ob wirkliches Gleichgewicht gegen eine virtuelle Umwandlung einer Modifikation in die andere vorliegt, oder ob diese wegen ihrer Langsamkeit vernachlässigt werden kann. Im ersten Falle, also bei $NaClO_3$ und andern Substanzen mit inaktiven Lsgg., sind die aktiven

1) A. Byk, Z. physik. Chem. 45. 464—495.

Formen als ein, im zweiten Falle, bei intramol. aktiven Körpern ohne Antorazemisation, jedoch als zwei unabhängige Bestandteile anzusehen. Bei Substanzen letzterer Art tritt aber auch bei Anwesenheit beider Modifikationen als Bodenkörper ein strenger Gleichgewichtsfall auf. Dieses nonvariante System des Grenzfalles kann dann sowohl als ein solches von zwei unabhängigen Bestandteilen in vier Phasen oder von drei unabhängigen Bestandteilen in fünf Phasen angesehen werden.

Zum Schluß zeigt Byk noch, daß die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens des von Wegscheider als möglich angegebenen Falles, daß ein Stoff bei bestimmter Temp. auch einmal in vier Phasen, nämlich in drei trimorphen Modifikationen und Dampf auftreten kann, außerordentlich gering ist.

Zu den Variabeln, welche das Gleichgewicht zweier Phasen beeinflussen, unter gewöhnlichen Verhältnissen aber vernachlässigt werden können, gehören auch die Oberflächenkräfte [1]. Bei festen Phasen tritt jedoch ein Einfluß auf das Gleichgewicht hervor, wenn sich die Oberflächenkräfte der festen Phasen bei außerordentlich geringer Korngröße bemerkbar machen. Rotes und gelbes Quecksilberoxyd, welche sich durch ihre Korngröße unterscheiden, besitzen daher auch Oberflächenkräfte von versch. Größe und können als versch. Phasen betrachtet werden. Die Differenz der EMK, welche rotes und gelbes Quecksilberoxyd gegen Kalilauge zeigen, ist daher nicht mit Cohen auf Isomerie der beiden Oxyde zurückzuführen, sondern auf die versch. Oberflächenkräfte, welche das Gleichgewicht verschoben haben.

Auf rein mathematischem Wege sucht Vito Volterra [2] die Anzahl der unabhängigen Bestandteile eines Systemes zu bestimmen. Er faßt die Indices der Formeln aller im System vorkommenden Stoffe zu einer Determinanten zusammen. Fehlt in einer Verbindung ein Element, so wird der Index 0 eingesetzt. Bildet man nun die Subdeterminanten und ist n die höchste Ordnung, bei der sich eine von Null verschiedene Subdeterminante findet, so ist auch n die Anzahl der unabhängigen Bestandteile des Systems.

Was die thermodynamische Behandlung der Phasentheorie anbetrifft, so ist diese Seite nur wenig bearbeitet worden. Ariès [3] leitet das Gesetz ab, daß das Potential eines heterogenen

1) Gibbs, Thermodyn. Studien. Deutsch v. Ostwald.

2) Vito Volterra, Accad. dei Lincei Rend. (5) **12**. II, 417—419; ref. Ch. C. **04**. I, 420—421.

3) Ariès, C. r. **137**. 253—255.

Systems in allen koexistierenden Phasen denselben Wert besitzt und daß das Potential eines zusammengesetzten Körpers gleich ist der Summe der Potentiale der einzelnen Bestandteile. Im Anschluß an diese Ableitung wird dann auch noch das Le Chatelier-van't Hoffsche Gesetz mathematisch abgeleitet[1], nach welchem bei konstanter Temp. eine unter Druckvermehrung vor sich gehende chemische Rk. von einer Vol-verminderung, bei konstantem Drucke aber, wenn eine Temp-steigerung bewirkt wird, von Wärmeabsorption begleitet ist.

Bouzat[2] hat die Le Chatelier-Matignonsche Formel, nach der $\frac{Q}{T}$ für zwei univariante Systeme denselben Wert hat, mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung umgewandelt in $\frac{T_B}{T_A} = \text{konst.}$ Es ist also T_A die Temp., bei welcher das System A denselben Druck besitzt, wie das System B bei der Temp. T_B. Die Formel wurde für verschiedene Beispiele der Systeme fest $\rightleftarrows$ fest + gasförmig (Dissoziation), fest $\rightleftarrows$ gasförmig (Sublimation) bestätigt. Bei den Systemen flüssig $\rightleftarrows$ fest + gasförmig und fest $\rightleftarrows$ flüssig + gasförmig tritt eine kleine Modifikation der Formel dadurch ein, daß die flüssige Phase mehr oder weniger veränderlich ist, indem sie gewisse Mengen der andern Phasen auflösen kann. Für das System flüssig $\rightleftarrows$ gasförmig (Verdampfung) erhält man übrigens die Ramsay-Youngsche Regel für chemisch verwandte Stoffe.

Auf Grund einiger Beobachtungen Regnaults, nach denen der Dreiphasendruck des Systems Wasser — Äther bei versch. Temp. gleich demjenigen des reinen Äthers sein sollte, hatte Duhem ein Regnaultsches Gesetz aufgestellt, demzufolge bei binären Flüssigkeitsgemischen, deren Dreiphasendruck gleich demjenigen des flüchtigeren reinen Bestandteiles ist, der Zweiphasendruck von Gemischen, in welchen der flüchtigere Bestandteil überwiegt, ebenfalls gleich dem Drucke dieser Komponente ist. J. v. Zawidzki[3] weist die Unrichtigkeit der Grundlagen der Duhemschen Ansicht nach, und damit fällt auch ein fünfter Typus von Dampfdruckkurven, welcher sich aus den thermodynamischen Betrachtungen Duhems ergeben würde.

In einem binären System, welches aus einem Flüssigkeitsgemisch zweier Komponenten und der Dampfphase besteht, haben diese beiden Phasen im allgemeinen versch. Zus. Die Kurve, welche uns die Dampfdrucke der flüssigen Phase darstellt, hat eine andere

1) Ariès, C. r. **137**. 738—741.
2) Bouzat, C. r. **136**. 1395—1397; **137**. 175—176, 322—324.
3) J. von Zawidzki, Z. physik. Chem. **46**. 21—29.

Form als die sogenannte Taukurve, welche uns die Abhängigkeit des Dampfdruckes der gasförmigen Phase von ihrer Zus. angibt. Meyerhoffer[1] hat den Begriff der Taukurven auf feste Gemische zweier Salze übertragen und auf diese Weise „Reifkurven" erhalten. Haben wir z. B. (Fig. 15) zwei Salze *A* und *B*, welche miteinander lückenlose isomorphe Gemische bilden, so erhalten wir folgende Kurven, von denen die drei oberen die Zus. und die Dampfdrucke der isomorphen Mischungen, die drei untern aber die ihrer Dämpfe darstellen. Die untern Kurven sind also die „Reifkurven". Die Kurven werden für mehrere Fälle (Doppelsalze innerhalb und außerhalb des Umwandlungsintervalles, isomorphe Salze, Doppelsalz und isomorphe Salze, isodimorphe Salze) gezeichnet und besprochen. Dazu werden aus den Arbeiten von Reinders und van Eyk einige Beispiele herangezogen, welche einige der besprochenen Typen illustrieren.

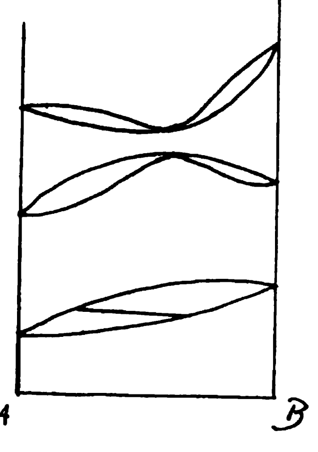


Fig. 15.

Eine interessante Anwendung der Phasenregel hat Th. W. Richards[2] auf die Schmelzpunkte von Gold, Silber und Kupfer gemacht. Von Holborn und Day war der Schmelzpunkt des Goldes konstant zu 1064° gefunden worden, während derjenige des Silbers schwankte und der des Kupfers bei 1065° oder 1084° lag, je nachdem bei dem Versuche Luft zugegen war oder nicht. Bekanntlich verbindet oder mischt sich bei so hohen Temp. das Gold weder mit Sauerstoff noch mit Stickstoff. Wir haben also eine Komponente, welche beim Schmelzpunkt in drei Phasen auftritt, nämlich als festes, flüssiges und als dampfförmiges Gold. Daher ist der Schmelzpunkt eindeutig bestimmt, ebenso wie z. B. der Schmelzpunkt des Eises bei konstantem Druck. Etwas anders liegen die Verhältnisse beim Silber, das die Eigenschaft besitzt, Sauerstoff aufzulösen und beim Erstarren unter Spratzen wieder abzugeben. Wir haben hier also zwei Komponenten und diese bilden beim Schmelzpunkte drei Phasen, nämlich festes Silber, die flüssige Mischung von Ag und O und das gasförmige Silber-Sauerstoffgemisch. Nach der Phasenregel hat das System also bei konstantem Drucke eine Freiheit, wir können

1) **Meyerhoffer**, Z. physik. Chem. **46**. 379—398.

2) **Th. W. Richards**, Z. physik. Chem. **42**. 617—620; Sill. Amer. Journ. Sc. (4) **18**. 377—378.

die Temp. variieren, die vom Sauerstoffgehalte des Silbers abhängt. Damit erklärt sich in diesem univarianten System das unregelmäßige Schwanken des Schmelzpunktes. Noch eigentümlicher verhält sich das Kupfer, welches sich bei hohen Temp. mit Sauerstoff teilweise zu Cu_2O verbindet. Schließen wir beim Schmelzen die Luft aus, so haben wir eine Komponente und der Schmelzpunkt des reinen Kupfers 1084° ist eindeutig bestimmt. Lassen wir nun Luft zutreten, so bildet sich etwas Cu_2O, das sich in dem flüssigen Kupfer auflöst und dadurch dessen Gefrierpunkt erniedrigt. Demnach wird der Schmelzpunkt des Kupfers bei Luftzutritt so lange fallen, bis die flüssige Phase mit Cu_2O gesättigt ist. Scheidet sich dann dies Oxydul neben festem Kupfer aus, so haben wir zwei Komponenten in vier Phasen, nämlich Sauerstoff und Kupfer als festes Kupfer, als festes Oxydul, als flüssige Mischung von Kupfer und Kupferoxydul und viertens als gasförmiges Gemisch von Kupfer und Sauerstoff. Nach der Phasenregel ist in diesem Falle das System invariant, der Schmelzpunkt liegt dann bei 1065°. An die Erniedrigung des Schmelzpunktes des reinen Kupfers knüpft Richards noch die Frage nach der Schmelzwärme des Kupfers. Der Schmelzpunkt ist um 19° gesunken und die Lsg. enthält dann 2,16 % Cu_2O. Daraus berechnet sich die Schmelzwärme nach der Formel $\lambda = \frac{n}{N}\frac{RT^2}{\Delta}$ zu 8 Kilojoule pro Grammatom Cu oder 124 Joule (30 cal) pro Gramm.

Das Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ schmilzt beim Erwärmen und dieser Schmelzpunkt hängt von dem Drucke ab. Für Atmosphärendruck ist dieser Umwandlungspunkt, denn das Glaubersalz schmilzt in seinem Kristallwasser unter Bildung des Anhydrids, sehr genau von Th. W. Richards[1] bestimmt worden, so daß man ihn als einen Fixpunkt der Thermometrie betrachten kann. Bezogen auf die internationale Skala, ergab sich der Umwandlungspunkt zu 32,383 ± 0,001°. Der Einfluß des Druckes auf diesen Punkt wurde von G. Tamman[2] untersucht. Haben wir die Phasen: Glaubersalz, Anhydrid, gesättigte Lsg. nebeneinander, also zwei Komponenten in drei Phasen, so ist das System univariant, d. h. die Umwandlungstemp. ist vom Druck abhängig. Die Schmelzpunkte bei verschiedenen Drucken wurden durch ein Thermoelement gemessen und in eine Kurve eingetragen, deren Maximum ungefähr bei 35° und 750 kg pro cm^2 liegt.

1) Th. W. Richards u. Roger Clark Wells, Z. physik. Chem. **43**. 465—73.
2) G. Tamman, Z. physik. Chem. **46**. 818—826.

Ein interessantes System, das je nach Umständen aus einer oder aus zwei Komponenten bestehen kann, ist von Hollmann[1] bearbeitet worden. Er hat die Gleichgewichte zwischen dem Acetaldehyd und dem Paraldehyd studiert. Der Paraldehyd ist ein Polymeres des Acetaldehyds und kann mit Hilfe von Katalysatoren sehr rasch in diesen umgewandelt werden, bis ein Gleichgewichtszustand eintritt. In diesem Falle liegt also nur eine Komponente vor. Benutzen wir aber keine Katalysatoren, so geht die Umwandlung der beiden Modifikationen so langsam vor sich, daß wir jede Form als eine Komponente für sich betrachten können. Wir erhalten also zwei versch. Gleichgewichte, je nachdem wir Katalysatoren anwenden oder nicht. Es wurden die Schmelzpunkte, die Siedepunkte und die kritischen Punkte beider Gleichgewichte bestimmt und zu einem Diagramm vereinigt (Fig. 16).

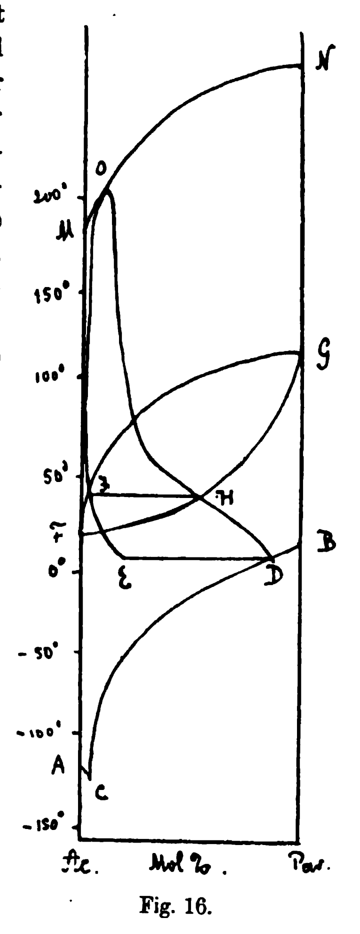


Fig. 16.

Die ausgezogenen Linien stellen uns die Gleichgewichte zwischen den beiden Phasen Acetaldehyd und Paraldehyd dar, es sind also die physikalischen Gleichgewichte. Gehen wir vom Schmelzpunkte B des Paraldehyds aus und setzen wir Acetaldehyd hinzu, so fällt der Schmelzpunkt bis C ($-119{,}9^{\circ}$) und steigt dann wieder bis zum Schmelzpunkt des reinen Acetaldehyds ($-118{,}45^{\circ}$). Punkt C ist ein Quadrupelpunkt, zwei Komponenten in vier Phasen, nämlich Acet- und Paraldehyd in festem Zustande, die flüssige Lsg. mit 1,4 % Paraldehyd und die dampfförmige Phase. Kurve MN ist die Linie der kritischen Punkte. Die Kurven FHG und FJG geben uns die Zus. der Flüssigkeit und der koexistierenden gasförmigen Phase beim Siedepunkte des Systemes an. Die gegenseitige Lage dieser beiden Kurven zeigt uns, daß man die beiden Aldehydmodifikationen leicht durch fraktionierte Destillation vonein-

1) R. Hollmann, Z. physik. Chem. **43**. 129—159.

ander trennen kann. Bewirken wir nun durch einen Katalysator das Eintreten des natürlichen Gleichgewichtes nach der Gleichung $3C_2H_4O \rightleftarrows (C_2H_4O)_3$, so erhalten wir andere Kurven. Sämtliche Mischungen der beiden Modifikationen erstarren beim „natürlichen Schmelzpunkt“ 6,75 °. Als „natürlichen Schmelzpunkt“ hat Bancroft die Temp. bezeichnet, bei welcher die reversible Umwandlung zwischen den Komponenten eines flüssigen Gemisches zum Gleichgewicht gekommen ist und Erstarrung eintritt. In unserm Falle scheidet sich fester Paraldehyd aus, während die Lsg. 11,7 % Acetaldehyd enthält. Steigern wir nun die Temp., so bewegen wir uns vom natürlichen Schmelzpunkt *D* auf einer Linie, welche uns die Zus. der flüssigen Phase angibt, zum „natürlichen Siedepunkt“ *H* gleich 41,6 ° hin. Die siedende Mischung enthält hier 53,4 % Paraldehyd. Setzen wir die Kurve fort, so erreichen wir den „natürlichen kritischen Punkt“ *O* gleich 218 °, wo das Gemisch 11 % Paraldehyd enthält. Die Zus. der gasförmigen Phase ist durch die Linie *EJO* gegeben. Beim „natürlichen Schmelzpunkt“, welcher ein Tripelpunkt ist, hat die zugehörige Dampfphase die Zus. *E*, dem „natürlichen Siedepunkte“ entspricht die Dampfphase *J*, während im „natürlichen kritischen Punkte“ *O* die Zus. der flüssigen und der gasförmigen Phase identisch werden. Die Differenz der Zuss. der Phasen *H* und *J* zeigt, daß man in Gegenwart eines nicht flüchtigen Katalysators Paraldehyd durch Destillation in sehr reinen Acetaldehyd zurückverwandeln kann.

G. Tamman[1] diskutiert das Zustandsdiagramm des reinen Eisens, welches bekanntlich in drei Modifikationen auftreten kann, und untersucht den Einfluß des Druckes und eines Zusatzes von Kohlenstoff. Erwärmen wir reines Eisen (Fig. 17) unter gewöhnlichem Drucke, so verwandelt sich die α-Modifikation bei 770 ° ohne merkliche Volumänderung unter Wärmeabsorption in das nicht magnetisierbare β-Eisen, das seinerseits bei 890 ° unter erheblicher Volumänderung in das bis zum Schmelzpunkt beständige γ-Eisen übergeht. Wir haben also bei 770 ° und 890 ° eine Komponente in zwei Phasen vor uns, so daß das System univariant ist: die Umwandlungstemp. hängt vom Drucke ab. Aus der Umwandlungswärme und der Volumänderung läßt sich nun nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Abhängigkeit des Druckes von der Temp., d. h. die Neigung der Linien *AC* und *AB* berechnen. Im Punkte *A* schneiden sich beide Kurven. Hier sind also die drei Eisenmodifikationen im Gleichgewicht, und zwar ergibt sich für diesen Tripelpunkt der Druck zu

1) G. Tamman, Z. anorgan. Chem. **37**. 448—454.

12000 kg pro cm² und die Temp. zu 770°. Fügen wir zu dem reinen Eisen allmählich Kohlenstoff hinzu, so werden dadurch die Umwandlungstempp. erniedrigt. Die Lsgg. von Kohlenstoff in γ-Eisen werden als Martensite bezeichnet und wir wollen mit Roozeboom annehmen, daß sich aus den Martensiten bis 0,3 % C bei der Abkühlung reines β-Eisen, über 0,3 % bis 0,85 % C Eisenkarbid Fe_3C (Cementit) ausscheidet. Kurve *CD* stellt also die Gleichgewichte zwischen Marten-

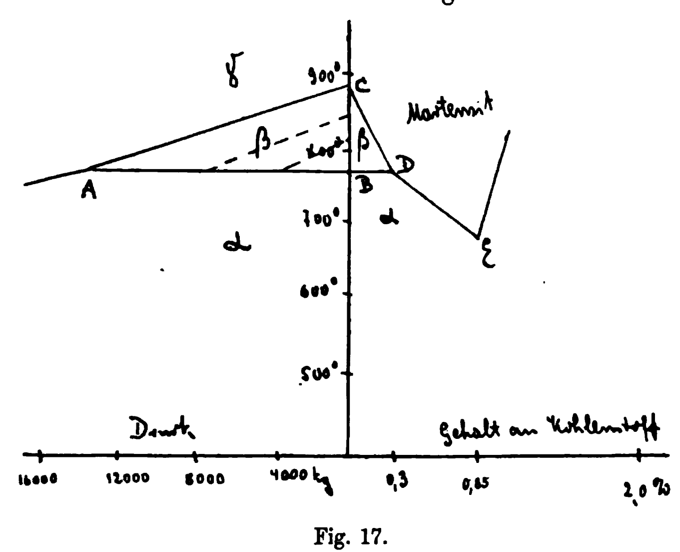


Fig. 17.

siten und reinem β-Eisen für $p = 0$ dar. Erhöhen wir den Druck, so wird die Umwandlungstemp. erniedrigt und zwar ungefähr parallel der Kurve *AC*, so daß also der Tripelpunkt *A* sich nach *D* bewegt und bei 0,3 % C mit diesem zusammenfällt. Es sind dann also wieder im Gleichgewichte α-Eisen, β-Eisen und γ-Eisen mit 0,3 % Kohlenstoff. Dieser kleine Zusatz übt also dieselbe Wirkung aus wie eine Druckerhöhung von 12000 kg. Bei mehr als 0,3 % Kohlenstoff scheidet sich α-Eisen aus, dargestellt durch die Kurve *DE*. Im Punkte *E*, bei 0,85 % C, tritt eine neue Spaltung ein, indem sich aus dem übersättigten Martensit Eisenkarbid abscheidet. In diesem Punkte, bei 690°, haben wir also ein Gleichgewicht zwischen α-Eisen, Martensit mit 0,85 % C und Eisenkarbid.

Sehr ausführlich hat M. Aliamet[1] die Verhältnisse beim Eisen und beim Stahl besprochen. Die phasentheoretischen Erörterungen, welche er gibt, sind im großen und ganzen ein Auszug aus einer

1) M. Aliamet, Electricien 26. 49, 84, 100, 165.

ausführlichen Abhandlung H. W. Bakhuis Roozebooms[1] über diesen Gegenstand.

E. Baur[2] hat das Problem zu lösen gesucht, mit Hilfe der Phasenregel in jedem Falle die Mineralien anzugeben, welche aus einer Schmelze von bestimmter chemischer Zusammensetzung bei der Erstarrung auskristallisieren, und hat speziell die Kieselsäure-Kaliumaluminatschmelzen studiert. Konstruiert man eine Kurve, welche die Erstarrungstemp. in ihrer Abhängigkeit von der Zus. angibt, so erhält man eine Zickzacklinie, deren dystektische Punkte (Maxima) den Quarz SiO_2, Orthoklas $KAlSi_3O_8$, Leucit $KAlSi_2O_6$, Phakelit $KAlSiO_4$, $KAlO_2$ repräsentieren, während die Temp-Minima den eutektischen Gemischen je zweier dieser Verbindungen entsprechen. Entsprechend haben wir bei den Natrium-Aluminiumsilikaten SiO_2 (1780°), Albit $NaAlSi_3O_8$ (1250°), Nephelin $NaAlSiO_4$ (1270°) und $NaAlO_2$. Diese Kurven können jedoch nicht realisiert werden, da die Schmelzen stets glasig erstarren. Hingegen kann man Quarz, Orthoklas und Albit aus wässerigen Lsgg. erhalten (Friedel u. Sarrazin), und es fragt sich, welchen Einfluß ein Wassergehalt in den Kieselsäure-Alkalialuminatschmelzen auf die Erstarrungskurve ausübt. Es wird 1. die Temp. erniedrigt und 2. werden die Existenzgrenzen der festen Phasen, der Bodenkörper verschoben. Die eutektischen Punkte werden Knickpunkte, während die dystektischen verschwinden, so lange der Bodenkörper nicht wasserhaltig ist.

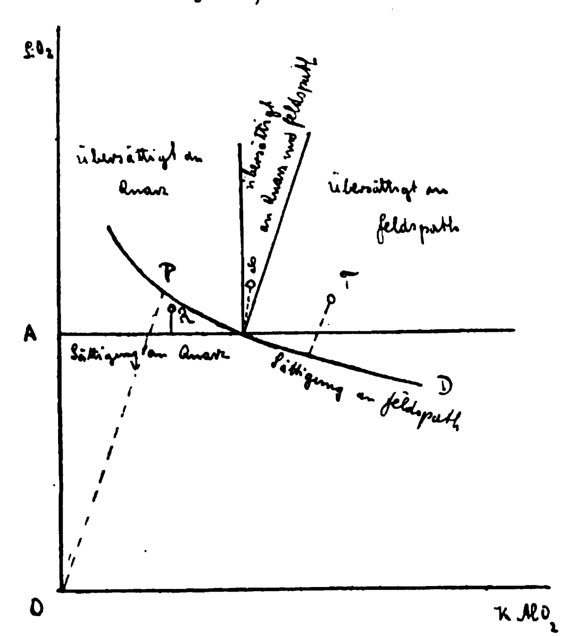


Fig. 18.

Die Kurve *PCD* sei die Sättigungskurve der Schmelze an Feldspat und zwar sei *P* die Sättigung einer reinen Orthoklaslsg., während *OA* die Sättigung an Quarz angibt. Aus einer übersättigten Lsg. von

1) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. physik. Chem. **34**. 437.
2) E. Baur, Z. physik. Chem. **42**. 567—576.

der Zus. *R* wird also nur Quarz auskristallisieren, bei *T* nur Feldspat und bei *S* sowohl Quarz wie Feldspat nebeneinander (Fig. 18). Mit sinkender Temp. verschieben sich nun *OA* und *PCD* und zwar so, daß die Existenzbreite des Feldspates kleiner wird, denn bei niedrigeren Temp. ist dieser gegen H_2O unbeständig und zerfällt in Quarz und Ton. Das Existenzgebiet des Feldspates wird also durch eine Fläche dargestellt, die von der Quarz- und Aluminiatfläche begrenz wird. Zur nähern Bestimmung der Feldspatfläche werden versch. Gemische von SiO_2 und $KAlO_2$ (resp. $NaAlO_2$) in einem Stahlzylinder mit etwas H_2O längere Zeit auf 520° und dann noch auf 450° erhitzt und abgekühlt.

Es resultierten aus

5 g SiO_2 (amorph)	+ 2 g $KAlO_2$	+ 12 g H_2O	Quarz,
5 „ „ „	+ 3,3 „ „	+ 12 „ „	Quarz + Orthoklas,
5 „ „ „	+ 5 „ „	+ 12 „ „	Quarz + viel Orthoklas,
5 „ „ „	+ 15 „ „	+ 12 „ „	nur Orthoklas,
5 „ „ „	+ 25 „ „	+ 12 „ „	?
13 „ „ „	+ 4,5 „ $NaAlO_2$	+ 12 „ „	Quarz,
5 „ „ „	+ 2,3 „ „	+ 12 „ „	nur Quarz.
5 „ „ „	+ 4,3 „ „	+ 12 „ „	Quarz, Albit,
5 „ „ „	+ 10 „ „	+ 12 „ „	Albit,
5 „ „ „	+ 15 „ „	+ 12 „ „	} Nephelin (?).
5 „ „ „	+ 25 „ „	+ 12 „ „	

Die Mutterlaugen der Versuche waren alkalisch. Es können also bei 520° Orthoklas und Albit nicht aus ihren reinen Lsgg. erhalten werden, sondern nur aus einem Überschuß der Basen. (Fig. 19.)

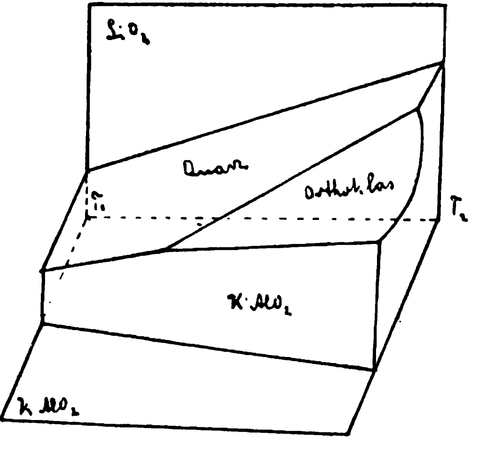


Fig. 19.

Kristallisiert das Magma durch isotherme Einengung, und tritt zuerst Sättigung für Quarz ein, so gelangt man auf einen Punkt der SiO_2-Fläche, bewegt sich auf dieser parallel zu *AA'*, bis das Feldspatfeld erreicht wird. Die weitere Erstarrung vollzieht sich nach Maßgabe des H_2O-Entweichens im Punkte *D*, wenn derselbe oberhalb des Umwandlungspunktes liegt. Liegt *D* im Umwandlungsintervall, dann tritt nur Feldspat auf. „Magmatische Resorption des Quarzes in Porphyren.“

Kristallisiert das Magma durch Abkühlung, parallel TT', und wird zuerst die Orthoklasfläche erreicht, so folgt nachher Quarz. Da Feldspat bei tieferer Temp. unbeständig ist, so wird es magmatisch resorbiert.

Ruff und Plato[1] haben die Erstarrungstemperaturen der eutektischen Mischungen zweier schwerschmelzbarer Salze gemessen, allerdings nicht sehr genau. Sie haben hierbei einige Regelmäßigkeiten gefunden. Stellt man eutektische Mischungen aus einem Salze, z. B. $BaCl_2$, und demselben Metalle mit anderem Anion, BaF_2 usw. her, so verhält sich die Menge desselben Anions in der zweiten Komponente stets umgekehrt proportional wie das Atomgewicht des Halogens der entsprechenden ersten Komponente.

1. Kompon.	2. Kompon.	Anion in letzteren	k in Mitte		K
$BaCl_2$ 20 g	$BaFl_2$ 2,75 g	F 0,59 g	2,09	2,07	7,29
$BaBr_2$ 20 „	$BaFl_2$ 1,187 „	F 0,26 „	2,08		
BaJ_2 20 „	$BaFl_2$ 0,75 „	F 0,16 „	2,03		
$BaBr_2$ 20 „	$BaCl_2$ 1,40 „	Cl 0,40 „	3,84	3,83	7,42
BaJ_2 20 „	$BaCl_2$ — „	Cl 0,30 „	3,81		

Für Baryumsalze mit Baryumfluorid verhält sich z. B.

$$0{,}59 : 0{,}26 : 0{,}15 = 128 : 80 : 35{,}5.$$

Bezeichnen p und p_1 die Mengen Anion in der zweiten Komponente und H und H_1 das Atomgewicht des betreffenden Halogens in der ersten Komponente, so ist also

$$p : p_1 = H_1 : H \text{ oder } p_1 \cdot H_1 = p \cdot H = k.$$

Ferner ergibt sich, daß die für die Fluoride bezeichneten Fluorkonstanten der verschiedenen Metalle unter sich umgekehrt proportional den Atomgewichten dieser Metalle sind.

$$k_{Ba} : k_{Ca} : k_{Cd} : k_K = \mathrm{K} : \mathrm{Cd} : \mathrm{Ca} : \mathrm{Ba}.$$

Stellt man eutektische Mischungen aus Salzen mit verschiedenem Anion und Kation her, so findet man auch hier ziemlich einfache Verhältnisse. So sind z. B. die Mengen Chlornatrium in den eutektischen Mischungen mit den Halogenkaliumsalzen umgekehrt proportional den Atomgewichten der Halogene in der ersten Komponente. Eine Erklärung dieser Regelmäßigkeiten kann vorläufig noch nicht gegeben werden, da die Phasenregel hierbei versagt. Danneel[2] weist darauf hin, daß das molekulare Verhältnis der Salze im eutek-

1) Ber. chem. Ges. **36**. 2357—2370.

2) H. Danneel, Z. Elektroch. **1903**. Ref.

tischen Punkte fast stets ein ganzzahliges ist, z. B. $BaF_2 \cdot 6BaCl_2$, $BaF_2 \cdot 10BaBr_2$, $BaF_2 \cdot 12BaJ_2$.

Die verschiedenen Formen der Gefrierpunktskurven binärer Systeme werden von J. C. Philip[1] erörtert. Zur Übersicht muß man die Temp. des beginnenden Erstarrens, die Zus. der festen Phase und die der zurückbleibenden flüssigen Phase kennen. Die bisher untersuchten Fälle kann man in zwei Klassen einteilen, je nachdem die ausgeschiedene feste Phase für gewisse Gebiete von der Zus. der flüssigen Phase unabhängig ist oder nicht. Im letzteren Falle haben wir z. B. Mischkristalle. Trägt man für den anderen Fall die Erstarrungstempp. nach der Zus. der flüssigen Phase in ein Diagramm ein, so erhält man die Gefrierpunktskurve, welche zum mindesten aus zwei Zweigen besteht. Der Schnittpunkt der beiden Zweige ist ein Temp-Minimum und entspricht dem eutektischen Punkte. Ferner können diese beiden Kurvenäste noch von kleineren Kurven unterbrochen werden, deren Gipfelpunkte uns anzeigen, daß die beiden Komponenten eine definitive Verbindung ausscheiden, deren Zus. auf der Achse abgelesen werden kann (vgl. Roozebooms Untersuchung über die Hydrate des Eisenchlorids.) Erreicht eine Kurve ihren Gipfelpunkt nicht, so heißt das, die Verbindung ist bei ihrem eignen Schmelzpunkt instabil (vgl. Donnan und Burts Untersuchung über die Hydrate des Lithiumnitrats.) Ein anderer interessanter Fall liegt vor, wenn die beiden Komponenten eine dimorphe Verbindung bilden, so daß sich die beiden entsprechenden Kurvenzweige einhüllen (vgl. Stortenbeckers Untersuchung über Chlor und Jod, und diejenige Philips über Phenol und *p*-Toluidin).

G. Tammann[2] gibt eine Methode an, um die Zusammensetzung chemischer Verbindungen zu ermitteln, welche aus Schmelzen auskristallisieren und nicht isoliert werden können. Zu diesem Zwecke konstruiert er für die betreffende Schmelze „Abkühlungskurven“, welche uns die Abnahme der Tempp. nach der Zeit darstellen. Diese Kurven vergleicht er dann mit den Kurven der spez. Atomvolumina nach der Temp. Es entsprechen sich dann gewisse ausgezeichnete Punkte beider Diagramme, so daß hier also chemische Verbindungen auftreten oder verschwinden. Für die Natriumamalgame ergibt sich z. B. aus Kurven, die nach Daten von Kurnakoff und von Maye gezeichnet sind, die Existenz der Verbindungen $NaHg_6$, $NaHg_3$, $NaHg_2$, NaHg und Na_3Hg.

1) J. C. Philip, Chem. N. 88. 196—197.
2) G. Tammann, Z. anorgan. Chem. 37. 303—313.

Kühlt sich die Schmelze langsam ab und kann man die sich ausscheidenden Kristalle sofort entfernen, so kann man eine von Wilder D. Bancroft[1] angegebene graphische Methode benutzen, um die Zus. und die Mengen der beiden sich abscheidenden festen Phasen zu ermitteln. Man kann diese Methode auch anwenden, wenn sich die festen Phasen nur langsam im Vergleich mit der Abkühlung ändern.

Aus der Form derartiger Erstarrungskurven hat Pélabon[2] eine Anzahl neuer Verbindungen bestimmen können, welche sich beim Zusammenschmelzen zweier Komponenten bilden. (Fig. 20 u. 21.)

Schmilzt man Sb_2S_3 mit wachsenden Mengen von Ag_2S zusammen, so zeigt die Kurve zwei Maxima, entsprechend den Verbindungen $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ und $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$. Hat man als Komponenten Wismut und Schwefel, so hat die Erstarrungskurve die Form der Fig. 20. Der Knickpunkt *C* entspricht der Verbindung BiS. Bi und BiS bilden also homogene Gemische, deren Schmelzpunkte zwischen 255 und 685° liegen. In Fig. 21 sind die Schmelzkurven der Gemische von BiS mit Sb_2S_3 und mit Ag_2S gezeichnet. In der ausgezogenen Linie repräsentiert uns das Maximum bei 750° die Verbindung $Ag_2S \cdot 4BiS$, während dem in der Nähe liegenden Knickpunkt 732° die Verbindung $Ag_2S \cdot 2BiS$ entspricht. In den Minimis 648° und 585° liegen wieder eutektische Gemische vor. Die gestrichelte Kurve der Wismutsulfür-Antimontrisulfidgemische weist zwei Knickpunkte auf, 632° und 591°, welche den Verbindungen $3BiS \cdot Sb_2S_3$ und $BiS \cdot 4Sb_2S_3$ entsprechen.

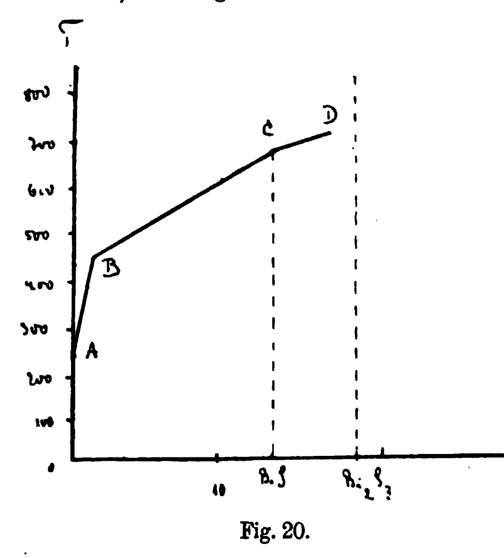


Fig. 20.

C. T. Heycock und F. H. Neville[3] haben die binären Gemische aus Kupfer und Zinn untersucht. Neben einer Erstarrungskurve, welche den Beginn des Kristallisierens ausdrücken soll, haben sie auch noch eine „Kurve der vollständigen Erstarrung" kon

1) Wilder D. Bancroft, Z. phys. Chem. **46**. 87—88.
2) H. Pélabon, C. r. **136**. 1450—1452, **137**. 648—650, 920—922.
3) Heycock und F. H. Neville, Proc. Lond. R. Soc. **71**. 409—412.

struiert. Von Interesse ist ein Knickpunkt dieser Kurve, bei dem eine feste Lsg. in ein Gemisch von festem Cu_3Sn und eine Fl. zerfällt, d. h. die feste Lsg. schmilzt teilweise beim Abkühlen. Über das System Zinn-Quecksilber hat van Heteren[1] auf Veranlassung Roozebooms gearbeitet. Ein eutektischer Punkt konnte nicht gefunden werden, so daß also bei tiefen Tempp. das Zinn sich nicht in Quecksilber auflöst. Durch elektromotorische Messungen wurde festgestellt, daß sich im System von 1,2—99 % Sn zwei Phasen un-

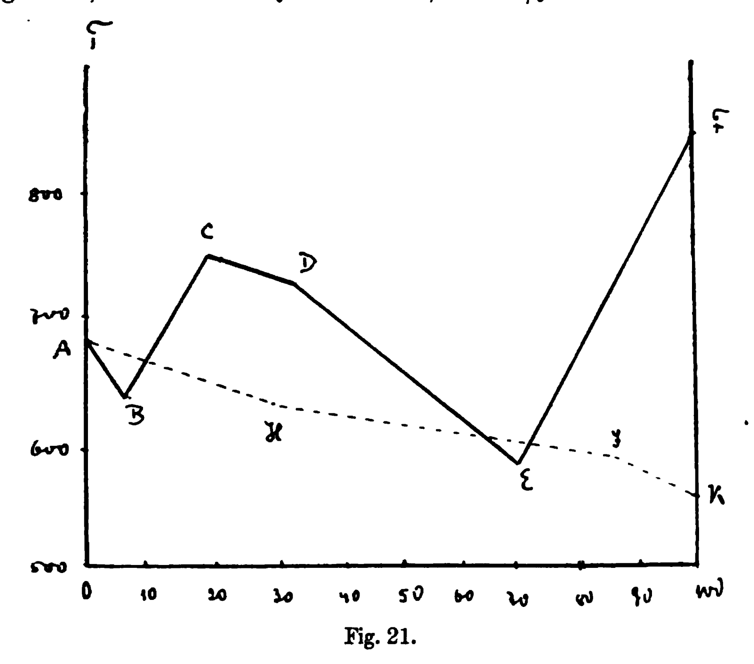


Fig. 21.

veränderlicher Konz. befinden, eine flüssige von 1,22 Sn und eine feste von 99 %. Im Anschluß an diese Experimentaluntersuchung gibt van Laar[2] eine theoretisch-mathematische Untersuchung dieser Schmelzkurve.

Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats sind von J. Koppel untersucht und aufgeklärt worden[3]. Die Ergebnisse einer Abhandlung von Massol und Maldès[4] stimmten nicht mit der Phasenregel überein. Diese Forscher schienen anzunehmen, daß zwei Salze, welche weder Doppelsalze noch iso-

---

1) van Heteren, Arch. néerland. sc. exact. nat. (2) 8. 260—263.

2) van Laar, Ib. (2) 8. 264—284.

3) J. Koppel, Z. physik. Chem. 42. 1—16.

4) Massol und Maldès, C. r. 33. 287.

morphe Mischungen bilden und im Überschuß vorhanden sind, mit verschiedenen Lsgg. im Gleichgewicht sein können. Es bildet sich indessen oberhalb 30 ° ein Doppelsalz, $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$, der sog. Kröhnkit. Die Umwandlungstemp. wurde zu 16,7 ° gefunden. Beim Umwandlungspunkt ist die Zus. der Lsg.:

$$100 H_2O + 2{,}34 CuSO_4 + 2{,}21 Na_2SO_4.$$

Ferner ergibt sich, daß die Lsl. des Glaubersalzes $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in einer Kupfersulfatlsg. größer ist als in reinem Wasser.

Die bedeutend komplizierteren Systeme aus drei Komponenten werden in letzter Zeit ebenfalls intensiv bearbeitet. Shepherd[1] hat das ternäre System: Blei, Zinn und Wismut ausführlich untersucht. Aus der umfangreichen Abhandlung sei nur erwähnt, daß Verbindungen der drei Komponenten nicht beobachtet wurden. Das Zinn scheint häufig in einer dichteren, unbeständigen Modifikation aufzutreten. Blei und Wismut bilden zwei Reihen fester Lsgg. unter Kontraktion. Diesen Ergebnissen entspricht auch die Messung der EMK des Systems. Mißt man die EMK von Pb-Bi-Legierungen gegen reines Pb in $PbCl_2$-Lsg., so steigt die Potentialdifferenz bis zu einem Gehalte von 10 % Bi rasch an, bleibt dann bei 90 % Bi konstant, um dann auf die EMK des reinen Bi anzusteigen. Das ist aber die Form von Kurven, welche einem System aus zwei festen Phasen entsprechen. Von 0—10 % Bi haben wir nur eine feste Phase von variabler Zus. Von 10—90 % Bi bestehen zwei feste Phasen von konstanter Zus. nebeneinander und von 90—100 % Bi widerum nur eine von variabler Zus.

Mit den Gleichgewichten des ternären Systems: Cu, Si und Mn hat sich Lebeau[2] beschäftigt und die Verbindungen Si_2Mn, $SiMn$ und $SiMn_2$ isolieren können.

Das System $SbCl_3$, H_2O, HCl ist ausführlich von van Bemmelen[3] und einigen seiner Schüler untersucht worden. Die Lsgg. mit $Sb_4O_5Cl_2$ als fester Phase sind von Le Chatelier bei 15 ° und 50 ° bestimmt worden. Er fand zwei Quadrupelpunkte, wo also Dampf und Lsg. mit den beiden festen Phasen $SbOCl$ und $Sb_4O_5Cl_2$ im Gleichgewichte sind. Bei 15 ° hat die Lsg. dann die Zus. 2,8—3,3 Mol HCl auf 100 Mol H_2O, bei 50 ° 2,8—3,3 Mol HCl. Vom Vf. wurden bei 20 ° die Lsgg. mit $SbOCl$, $SbCl_3$ und mit einer neuen Verbindung, welche aus $SbCl_3$ und $SbOCl$ besteht, als Bodenkörper untersucht. Es ergab sich, daß die Isotherme des ternären Systems bei 20 ° aus vier Zweigen

1) E. S. Shepherd, J. Physic. Chem. **6**. 519—553, **7**. 15—17.
2) P. Lebeau, C. r. **136**. 231—233.
3) J. M. van Bemmelen, Z. anorgan. Chem. **33**. 272—310.

besteht, $SbCl_3$, $SbOCl$, der neuen Verbindung aus $SbCl_3$ und $SbOCl$, und $Sb_4O_5Cl_2$ als festen Phasen. Es sind drei Quadrupelpunkte und ein Tripelpunkt vorhanden.

P. A. Meerburg[1] hat das System: $ZnCl_2$, H_2O und NH_4Cl untersucht. Nach einer kurzen Besprechung und Ergänzung der binären Systeme: $ZnCl_2 — H_2O$, $NH_4Cl — H_2O$, $ZnCl_2 — NH_4Cl$, werden die Resultate für das System aus den drei Komponenten für 0°, 20° und 30° durch Dreiecksdiagramme widergegeben. Die Isothermen für 20° und 30° bestehen aus vier Kurven, in denen die Lsg. im Gleichgewicht ist mit festen $ZnCl_2$, $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ oder NH_4Cl. Die drei Knickpunkte sind Quadrupelpunkte, wo die Lsg. also mit zwei festen Phasen im Gleichgewichte ist. Die Isotherme bei 0° zeigt nur zwei Quadrupelpunkte. Der dritte, mit $ZnCl_2$ und $ZnCl \cdot 2NH_4Cl$ als festen Phasen, konnte experimenteller Schwierigkeiten wegen nicht gefunden werden. Aus dem Diagramm geht hervor, daß nur zwei Doppelsalze, nämlich $ZnCl \cdot 2NH_4Cl$ und $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$, existieren.

P. A. Meerburg[2] hat noch andere ternäre Systeme untersucht, welche durch das Auftreten zweier flüssiger Phasen merkwürdig sind, nämlich Triäthylamin mit Wasser und Äthylalkohol (oder Diäthyläther oder Phenol).

Von Middelberg und Schreinemakers[3] ist das System: Bernsteinsäurenitril-Silbernitrat-Wasser bearbeitet worden. Es können folgende feste Phasen auftreten:

a) Komponenten: Eis, Nitril, $AgNO_3$,

b) binäre: $C_2H_4Cy_2 \cdot 4AgNO_3$, $C_2H_4Cy_2 \cdot 2AgNO_3$, $C_2H_4Cy_2 \cdot AgNO_3$,

c) ternäre: $2C_2H_4Cy_2 \cdot AgNO_3 \cdot H_2O$, $4[C_2H_4Cy_2 \cdot AgNO_3]H_2O$ (?).

Von diesen festen Phasen können das Nitril und die erste ternäre Verbindung mit zwei flüssigen Phasen im Gleichgewichte sein. Zieht man die gasförmige Phase mit in Betracht, so hat man im Quintupelpunkte 5 Phasen nebeneinander, 2 feste Phasen, 2 flüssige und die dampfförmige. Das System ist dann also invariant, da es aus drei Komponenten aufgebaut ist. Die Lagen der Quadrupelkurven, der Isothermen und der Quintupelpunkte sind aus dem Dreiecksdiagramm zu entnehmen.

Ein außerordentlich großes und wichtiges Gebiet von Systemen aus meistens drei Komponenten wird von van't Hoff und seinen

1) P. A. Meerburg, Z. anorgan. Chem. **37**. 199—221.

2) P. A. Meerburg, Z. physik. Chem. **40**. 641—688.

3) W. Middelberg und F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **43**. 303—353.

Schülern bearbeitet. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den „Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers"[1] enthalten. Es wurden die Existenzbedingungen und Lsl-Verhältnisse des Chlormagnesiums und seiner Hydrate, der Doppelsalze zwischen Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid untersucht. Auf Grund dieser Ergebnisse konnte dann das Eintrocknen des Meerwassers verfolgt werden. Neben den Kalisalzen wurden dann auch noch Natriumsalze als Komponenten in den Kreis der Untersuchung gezogen, ferner Calciumsulfat, Borsäure. Diese ausgedehnten Untersuchungen, welche hier nur angedeutet sind, gehören mit zu den wichtigsten auf dem Gebiete der Phasenlehre.

Von W. Reinders[2] rührt eine Studie her, die sich mit Elektroden beschäftigt, welche aus zwei Metallen bestehen, und die diese Verhältnisse phasentheoretisch beleuchtet. Es müssen drei Fälle unterschieden werden, je nachdem die beiden Metalle sich weder lösen noch verbinden, oder eine feste Lsg. miteinander bilden oder eine chemische Verbindung nach bestimmten Gewichtsverhältnissen. Tauchen wir eine Elektrode, die aus zwei nicht aufeinander einwirkenden Metallen besteht, in einen Elektrolyten, welcher sich aus geschmolzenen Salzen dieser Metalle mit demselben Anion zusammensetzt, so haben wir drei Komponenten und drei Phasen. Bei gegebenem Druck und bei gegebener Temp. ist das System dann nonvariant. Es kann also nur ein Elektrolyt von bestimmter Zus. mit der Elektrode im Gleichgewicht sein, und zwar ist im Gleichgewichte das Verhältnis der Kationenkonzz. im Elektrolyten gleich dem Verhältnis der Lsg-tensionen beider Metalle. Tauchen die Metalle nicht in geschmolzene Salze, sondern in eine wäss. Lsg. derselben, so kommt das Wasser als vierte Komponente hinzu. Bei gegebener Temp. und gegebenem Druck ist das System nun also monovariant, d. h. die Elektrode ist mit einer Reihe von Lsgg. im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtsbedingung ist jedoch dieselbe wie bei dem geschmolzenen Elektrolyten. Bilden die beiden Metalle eine feste oder flüssige Lsg., so müssen wir sie als eine einzige Phase betrachten, so daß wir also in Ggw. eines geschmolzenen Elektrolyten bei bestimmtem Druck und bestimmter Temp. drei Komponenten und zwei Phasen haben. Das System ist also monovariant. Die Gleichgewichts-

1) van't Hoff und seine Schüler, Berl. Akad. seit 1897; Meyerhoffer, Z. anorgan. Chem. 34. 145—173.

2) W. Reinders, Z. physik. Chem. 42. 224—240.

bedingung ist, daß sich das Verhältnis der Ionen im Elektrolyten zum Verhältnis der Atome im Metalle wie $K:P_1$ verhält, wo K ein unbekannter Faktor und P_1 die elektrolytische Lsg-tension des ersten Metalles ist. Es ergibt sich dann weiter, daß bei jeder Temp. eine Reihe von zwei solchen koexistierenden Phasen möglich ist. Bilden die beiden Metalle eine chemische Verbindung miteinander, so ist diese als eine einzige Phase zu betrachten. Taucht die Elektrode in einen geschmolzenen Elektrolyten, so haben wir wiederum ein monovariantes System bei bestimmtem Druck und bestimmter Temp., nämlich drei Komponenten und zwei Phasen. Es gibt also mehrere Elektrolyte mit wechselndem Verhältnis der beiden Salze M_1Z und M_2Z, welche mit dieser Verbindung im Gleichgewicht sein können. Kommen in der Verbindung auf a Atome M_1 b Atome M_2, so ist die Gleichgewichtsbedingung $p_1^a \cdot p_2^b = K \cdot p_{12}$, wenn mit p der Lsg-druck bezeichnet wird. Ferner erreicht die EMK ein Maximum, wenn das Verhältnis der Ionen M_1 und M_2 im Elektrolyt gleich ist dem Verhältnis der Metalle in der Verbindung. Am Schluß seiner Abhandlung bespricht Reinders noch die konstanten Elemente. Nernst hatte das Clark-Element als ein System von vier Komponenten: Hg, Zn, SO_4 und H_2O, in fünf Phasen betrachtet, nämlich Hg, Hg_8SO_4, Zn, $ZnSO_4$ und gesättigte Lsg. an $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4. Bei bestimmter Temp. sollte also ein vollständiges, chemisches Gleichgewicht vorliegen. Nach Bancroft bildet der Dampf jedoch eine sechste Phase, so daß das Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Temp. möglich sein sollte. Deshalb betrachtet er die EMK als neue unabhängige Variable. Die Vorstellung von Nernst-Bancroft ist jedoch nicht richtig, da man den Elektrolyten nicht als homogene Phase auffassen darf. Es herrscht also kein wirkliches Gleichgewicht im galvanischen Element. Zerlegt man das Element jedoch in zwei Systeme: Metall—Elektrolyt, so ist π bei gegebener Temp. und bei gegebenem Druck in einem System von n-Komponenten und n-Phasen vollkommen bestimmt, und nicht, wie Bancroft annimmt, noch variabel. Das System ist aber bei konstanter Temp. und konstantem Druck nonvariant.

Eine Anwendung der Phasentheorie in der Praxis ist von M. Vèzes[1] versucht worden. Er behandelt die Destillation der Knospen von pinus maritima mit Wasser zum Zwecke der Gewinnung von Terpentinöl von diesem Standpunkt aus theoretisch und bestätigt diese Folgerungen dann durch Versuche.

---

1) M. Vèzes, Bull. soc. chim. (3), 29. 470—478.

Katalyse.

Die mannigfachen Fortschritte, die das Jahr 1903 im Gebiete der katalytischen Erscheinungen brachte, erstrecken sich wie auch in anderen Gebieten der physikalischen Chemie mehr auf den Ausbau und die Fortentw. schon bekannter Anschauungen als auf die Entdeckung ganz neuer Tatsachen oder Theorien.

Das letztere gilt auch von den zusammenfassenden Darstt. Hier ist zu erwähnen ein ausführlicher Vortrag von Simon[1] vor der Société chimique zu Paris, der sich eng an den bekannten Ostwaldschen Vortrag anschließt, ferner eine populäre Darst. der bekannteren chemischen Tatsachen von Roth[2] und eine Zusammenfassung von Skrabal[3]. Letzterer bespricht besonders an der Hand technischer Prozesse den Einfluß der Temp. auf die Wirksamkeit des Katalysators, und sucht ferner nachzuweisen, daß zur Erklärung von Katalyse bei Oxydationsprozessen die „Primäroxyd"theorie auch bei gekoppelten Rkk. den Vorzug vor anderen verdient.

Eine Einteilung der katalytischen Erscheinungen wird von V. Henry und Larguiers des Bancels[4] angegeben, und zwar in reine und mittelbare, d. h. solche, welche auf Zwischenreaktionen beruhen. Die experimentelle Entscheidung, ob eine Katalyse eine reine ist oder nicht, kann folgendermaßen erbracht werden: Die Geschwindigkeit zweier unabhängiger Rkk. desselben Katalysators muß erst einzeln und dann in gemeinsamer Lsg. gemessen werden. Bleiben dann beide Vorgänge unverändert, so ist die Katalyse eine reine, im andern Falle muß eine beiderseitige Verzögerung eintreten. Ein Beispiel der ersten Art ist die Hydrolyse von Rohrzucker und Methylacetat durch Mineralsäuren. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses sicherlich geistvollen Verfahrens scheint dem Ref. nicht unbedenklich zu sein, da die Wirksamkeit eines Katalysators schon durch die bloße Gegenwart eines anderen Stoffes beeinträchtigt werden kann.

Eine für die Theorie vieler katalytischer Rkk. wichtige Untersuchung verdanken wir N. Schilow[5], nämlich über die schon von Schönbein und Keßler in ihrer Eigenart erkannten sogenannten „gekoppelten" Rkk., deren Systematik und Theorie von Luther und Schilow in einer zweiten Abhandlung gegeben wird[6]. Die

1) Bull. soc. chim. **29**. **30**. I—XX (Nov.).
2) Z. f. d. physik. u. chem. Unterricht **16**. 151.
3) Österreich. Chem. Ztg. **6**. 533.
4) C. r. des séances de la société de Biologie 1903. II. 1103.
5) Z. physik. Chem. **42**. 641.
6) Ib. **46**. 777.

Vff. verstehen unter „gekoppelten" Rkk. im weitesten Sinne alle diejenigen, welche bei gleichzeitigem Verlauf sich in ihrer Geschw. beeinflussen. Im Speziellen ziehen sie jedoch vorläufig nur solche Rkk. in Betracht, die Oxydations-Reduktionsvorgänge sind, die sich aus nur drei Ausgangsstoffen aufbauen, von welchen die eine in zwei Rkk. eintritt; ferner soll die eine derselben bei freiwilligem Verlauf rasch gegen die andere vor sich gehen, so daß nur die letztere merklich beschleunigt wird. Der in beide Rkk. eintretende Stoff heißt Aktor, sein Partner in der freiwillig verlaufenden, primären oder induzierenden Rk. Induktor und schließlich der Stoff, welcher nur in die sekundäre, induzierte eintritt, der Akzeptor. Der Aktor kann sowohl ein Oxydationsmittel wie ein Reduktionsmittel sein. Dem entsprechend sind natürlich Induktor und Akzeptor Reduktions- bezw. Oxydationsmittel. Als Beispiele dienen folgende Rkk.: 1. Primäre, von selbst rasch verlaufende Rk.: Oxydation von SO_2 (Induktor) durch $HBrO_3$ (Aktor). 2. Induzierte Rk.: Oxydation von As_2O_3 (Akzeptor) durch $HBrO_3$ (Aktor). 2. verläuft nur bei gleichzeitigem Vorgang von 1. mit meßbarer Geschwindigkeit. Als Beispiel für einen reduzierenden Aktor dient die Rk.:

1. As_2O_3 (Aktor) + CrO_3 (Induktor);
2. As_2O_3 (Aktor) + $HBrO_3$ (Akzeptor).

Für die Theorie dieser Vorgänge ist das Verhältnis wichtig, nach dem sich der Aktor zwischen Induktor und Akzeptor verteilt; dasselbe wird Induktionsfaktor genannt. Zur Erklärung der Koppelung bieten sich zwei Möglichkeiten: 1. der Induktor wirkt als Katalysator für die induzierte Rk.; 2. der Induktor bildet mit Aktor oder Akzeptor einen intermediären Stoff, mit dessen Hilfe die induzierte Rk. beschleunigt wird. Eine experimentelle Entscheidung ist durch Bestimmung des zeitlichen Verlaufes des Induktionsfaktors möglich, der in beiden Fällen eine versch. Funktion der Konzz. ist; die Erfahrung zeigt, daß der zweite Fall der häufigere ist.

Es wird dann eine eingehende Klassifizierung der bisher bekannten gekoppelten Rkk. versucht nach dem Einteilungsprinzip, ob ein oder zwei von den Bestandteilen eine spezifische Rolle bei den Rkk. spielen, und ob dieselbe dem Aktor, Induktor oder Akzeptor zufällt. Diese Einteilung ist nur eine provisorische; sie gibt jedoch Direktiven zur weiteren experimentellen Bearbeitung der gekoppelten Rkk., indem sie zur systematischen Variation der drei Bestandteile führt.

Von Schilow (l. c.) ist der Verlauf folgender gekoppelter Rkk. quantitativ verfolgt worden:

1. Weinsäure	(Akt.) —	CuO	(Akzept.) —	Cl	(Ind.)
2. NH_3	(„) —	KM_nO_4	(„) —	Hypochlorit	(„)
3. CrO_3	(„) —	Essigsäure	(„) —	As_2O_3	(„)
4. KM_nO_4	(„) —	„	(„) —	As_2O_3, $SnCl_2$	usw.
5. $HBrO_3$	(„) —	As_2O_3	(„) —	SO_2	(Ind.)
6. As_2O_3	(„) —	$HBrO_3$	(„) —	CrO_3	(„)

Die Rk. zwischen $As_2O_3 + HBrO_3$ ist als ein Fall von Selbstinduktion zu bezeichnen, da die entstehenden Br-Ionen katalytisch die Rk. beschleunigen.

H. Euler hatte vor einigen Jahren die Theorie entw.[1], daß die chemischen Katalysen auf der Konz-vermehrung der Molekelarten beruhen, durch welche die nicht beschleunigte Rk. vor sich geht. Er gibt für diese Anschauung im Berichtsjahre 2 Beispiele: Die Rk. zwischen primären Aminen (bez. NH_3) und salpetriger Säure geht um so rascher vor sich, je mehr freie Säure die Lsg. enthält[2]; neutrales Aminnitrit ist beständig. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Vf. an, daß die salpetrige Säure auch einer basischen Diss. in Kationen $NO^·$ und Anionen OH' fähig ist, und daß dieses Kation $NO^·$ in Rk. mit dem Amin tritt. Je mehr $H^·$-Ionen die Lsg. enthält, desto weiter muß diese Diss. fortschreiten. Eine ähnliche Ursache hat die Katalyse der Rohrzuckerinversion durch Säuren[3]. Nimmt man an, daß Rohrzucker in Sacharose-Kationen und OH'-Ionen diss. kann und diese Kationen invertiert werden, so ergibt sich die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen notwendig aus dem Massenwirkungsgesetz.

Ehe wir zur Besprechung der Fortschritte im Gebiete der einzelnen katalytischen Erscheinungen übergehen, soll noch eine interessante historische Notiz Erwähnung finden.

Mellor[4] weist darauf hin, daß bereits Mrs. Fulhame[5] im Jahre 1794 die große Bedeutung erkannt hat, die dem Wasser beim Zustandekommen vieler Rkk. zukommt. Ihre Versuche, die zur Bekämpfung sowohl der Phlogiston wie der Antiphlogiston (Lavoisier)-Theorie dienen sollten, beweisen die Notwendigkeit des Wassers für den Eintritt folgender Rkk.: Reduktion von Edelmetallsalzen durch H, P oder C, Einwirkung von H_2S und PH_3 auf diese, Zers. von Ag-Salzen durch Licht, Verbrennung von H und anderen

1) Z. physik. Chem. **36**. 641 (1901).
2) Ann. Chem. **330**. 280.
3) Arh. f. Kemi, Mineral. och Geolog. I. 128.
4) J. Physic. Chem. **7**. 557.
5) Essay on Combustion, London 1794; vgl. Ann. chim. phys. **26**. 58 (1798).

Gasen, von C, S, P, Ausfällung von Metallen aus ihren Salzen durch unedlere usw. Zur Erklärung dieser, wie wir heute sagen, katalytischen Wirkung des Wassers nahm Mrs. Fulhame unter allen Umständen eine intermediäre Zers. an. In Alkohol und Äther gehen alle diese Rkk. nur dann vor sich, wenn diese Lsgs-mittel wasserhaltig sind.

Von Untersuchungen über die katalytische Wirkung geringer H_2O-Mengen sind im Berichtsjahre folgende zu erwähnen: Perman untersuchte den Einfluß kleiner Mengen von H_2O auf die Reaktionen zwischen festen Salzen[1], und zwar zwischen Pb- und Hg-Salzen und Alkalijodiden oder -chromaten; die eintretende Farbänderung diente als Maß für die Rks-geschw.

$PbCl_2$ und KJ reagierten sofort miteinander, selbst wenn sie über konz. H_2SO_4 getrocknet wurden. Eine Menge von 0,5 mg H_2O in einem Raum von 100 ccm genügte, um die Färbung bei Anwendung von 2 g KJ und der äquivalenten Menge $PbCl_2$ augenblicklich eintreten zu lassen: $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(CH_3CO_2)_2$ verhielten sich ebenso, $PbSO_4$ und besonders $PbCO_3$ und PbO reagierten langsamer. $HgCl_2$ und KJ reagierten nur dann nicht sofort, wenn als Trockenmittel besonders präpariertes P_2O_5 verwendet wurde. Die Rks-geschw. ist also bei festen Hg-Salzen viel größer als bei Pb-Salzen. Die Ursache ist wahrscheinlich eine spez., und nicht lediglich auf Ionenwirkung zurückzuführen.

Die Bedeutung von Feuchtigkeit bei der Oxydation des Phosphors behandelt C. J. Russel[2]. Das Maximum der Rk-gschw. liegt bei derjenigen Menge H_2O-Dampf, welche beim Trocknen über konz. H_2SO_4 bleibt. Bei Ggw. von viel H_2O entsteht Ozon und H_2O_2. Die Oxydation ist zuerst langsam und verläuft monomol., wird jedoch bei abnehmendem O-Partialdruck rascher. Bei Ggw. von Stickstoff verläuft die Rk. in der späteren Periode langsamer; es entsteht dann unter Umständen auch Ammoniumnitrat oder -nitrit.

A. F. Girvan[3] bestimmte die geringen Mengen von Feuchtigkeit, welche notwendig sind, um ein Gemisch von CO und O durch den elektrischen Funken zur Entzündung zu bringen. Wurden die Gase auf —15° abgekühlt, so rief nach dem Erwärmen auf Zimmertemp. schon der erste Funken jedesmal eine Explosion hervor; dieselbe war gering nach dem Abkühlen auf —35 bis —50° und blieb aus, wenn die Trocknung unterhalb —50° erfolgte. Die Berechnung ergab, daß

1) Chem. N. 88. 197.
2) J. Chem. Soc. 83. 1263; Jahresber. 1903. 225.
3) Proc. Chem. Soc. 19. 236.

im letzteren Falle die Menge des vorhandenen Wasserdampfes ungefähr $^1/_{24000}$ des Gasvol. beträgt. Ein glühender Pt-Draht rief auch nach Trocknen der Gase bei —180° infolge seiner eigenen katalytischen Wirksamkeit eine langsame Vereinigung der Gase hervor.

Auch die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff wird bekanntlich von geringen Mengen Feuchtigkeit beschleunigt. Eine diesbezügliche Untersuchung wurde von P. V. Bevan angestellt[1], mit besonderer Berücksichtigung der beschleunigenden Wirkung, welche das Licht auf diese Rk. ausübt. Vf. fand das auffällige Ergebnis, daß die Vereinigung beider Gase rascher von statten geht, wenn vorher belichtetes Cl mit H vermischt wird, als wenn das Gemenge dem Licht ausgesetzt wird. Vorbelichtung von H hat keinen Einfluß. Wird das vorbelichtete Cl durch Wasser geleitet, so verliert es seine Rks-fähigkeit. Wahrscheinlich hat sich zwischen den Cl- und W-Dampf unter dem Einfluß des Lichtes ein Zwischenprodukt gebildet, welches selbst rasch mit H sich umsetzt, aber durch Wasser absorbiert wird. Dafür spricht auch das Auftreten eines Nebels, welches der Bildung von HCl vorhergeht. Vf. sieht in der Bildung dieser Verbindung die Ursache, aus welcher die Geschw-messungen nicht im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz stehen. Doch dürften dieselben wohl auch auf der Vernachlässigung von Diffusionsvorgängen beruhen (siehe weiter unten).

Über die beschleunigende Wirkung des Lichtes auf chemische Reaktionen veröffentlicht M. Wildermann eine Abhandlung, die das Problem experimentell und theoretisch ausführlich behandelt[2]. Um die Rk-gschw. manometrisch verfolgen zu können, wurde die Bildung von Phosphor aus Chlor und Kohlenoxyd unter dem Einfluß von Licht studiert. Als Lichtquelle diente eine Acetylenflamme von 250 Kerzen, deren Licht durch ein Quarzfenster auf das Rk-gefäß fiel, welches sich im Thermostaten bei 21,7 und 43,7° befand. Zunächst wurde festgestellt, daß eine dem Faradayschen Gesetz analoge Beziehung zwischen Lichtstärke und Rk-gschw. nicht existiert. Die bimol. Gschw-konst. stieg unter dem Einfluß des Lichtes bis zu einem konst. Wert (Induktionsperiode, Bunsen und Roscoe). Bei Entfernung der Lichtquelle nahm dieselbe allmählich ab (Deduktion); die Deduktionskurve war steiler als die Induktionskurve. Die Ggw. von Luft wirkt stark verzögernd, die von Wasserdampf beschleunigend. Im zweiten Teil seiner Abhandlung stellt der

1) Proc. Lond. R. Soc. 72. 5.
2) Z. physik. Chem. 42. 257.

Vf. Betrachtungen über die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie an. Durch nicht näher beschriebene Versuche findet er, daß von zwei völlig gleichen Pt-Platten eine belichtete eine andere EMK annimmt als die unbelichtete, und zwar ist die EMK direkt proportional der Lichtstärke und eine Funktion der Zus. des Lichtes; andererseits ist aber die Richtung des entstehenden elektrischen Stromes von dem Medium abhängig, in dem sich die Platten befinden. Daraus wird geschlossen, daß die Lichtenergie sich nicht vollständig in chemische Energie umwandele, sondern daß neben dieser noch eine sog. „lichtkinetische" Energie sui generis entsteht. Im Anschluß an die Gleichungen von Gibbs zeigt hieraus der Vf., daß das Rk-gleichgewicht im Licht ein anderes sein muß wie im Dunkeln, und daß sich dasselbe durch Belichtung nach der Richtung verschiebt, welche einer größeren Absorption von Licht entspricht. Diese interessanten Ergebnisse des Vf. scheinen dem Ref. jedoch noch nicht sicher genug gestützt zu sein; einerseits beruht ihre theoretische Ableitung auf einer Reihe von Annahmen, andererseits steht auch der direkte experimentelle Beweis noch aus, da das Gleichgewicht $COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$ bei den gewählten Tempp. gar nicht bestimmt werden konnte.

Im folgenden sollen zunächst die Arbeiten besprochen werden, die die katalytischen Erscheinungen im homogenen, flüssigen System behandeln.

J. H. Walton untersuchte auf Veranlassung von Bredig die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds[1]. Die Rk., die nach der Formel $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ bei Gegenwart von Jodiden mit (durch Beobachtung des entw. Gasvol.) meßbarer Geschw. vor sich geht, verläuft genau monomol. Die Geschw-konst. ist proportional der Konz. der Jodionen, wie beim Zusatz von KJ, NaJ und CdJ_2 gefunden wurde. Stoffe, welche die Konz. der Jodionen durch Komplexbildung vermindern, wie J_2, HgJ_2, setzen in gleichem Maße die Geschw-konst. herab. Neutralsalze besitzen nur geringen Einfluß, dagegen verlangsamt freies Alkali die Rk. und vermindert ihre Ordnung, wahrscheinlich durch Einwirkung auf die Säure H_2O_2. Zur Erklärung des Rks-mechanismus hatte Péchard die intermediäre Bildung von Jodat oder Perjodat angenommen, doch wird diese Hypothese durch den Versuch widerlegt, da der Zusatz von Jodat oder Perjodat die Geschw. nicht verändert. Dagegen ist die intermediäre Bildung von Hypojodit[2] möglich, wenn auch, wie Leitfähigkeits- und

1) Z. Elektroch. 9. 114; Z. physik. Chem. 47. 183 (1904).
2) Z. Elektroch. 9. 1.

Gefrierpunktsbestimmungen zeigten, dasselbe nicht in größerer Menge entstehen kann. Die Bildung von Hypojodit würde auch die erste Ordnung der Rk. erklären, wenn nämlich von den beiden Rks-stufen

I $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$ und II $H_2O_2 + JO' = H_2O + O_2 + J'$

nur I mit meßbarer (kleiner) Geschw. verläuft. Die Jodionenkatalyse ist dann ein Fall der von Federlin[1] beschriebenen Übertragungskatalyse, jedoch als „innere" oder „zirkuläre" zu bezeichnen, da das Jodion den O nur von einer Molekel H_2O_2 auf eine andere, nicht aber auf einen anderen Stoff überträgt.

Die Rks-geschw. wächst für je 10° um das Doppelte.

Die schon von Schönbein entdeckte katalytische Wirkung von Ferrosalzen bei der Oxydation von Jodsalzen durch Chromsäure wird von Clara C. Benson und R. E. Delury in drei Mitteilungen studiert[3]. Die erste derselben behandelt lediglich die Oxydation von Ferrosalzen durch Chromsäure bei Abwesenheit von Jodiden. Zur analytischen Bestimmung des noch vorhandenen Ferrosalzes wurde diese katalytische Wirkung selbst benutzt. Nach bestimmter Zeit nämlich wurde KJ zu den Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4$, H_2SO_4 hinzugesetzt und das nach 4 Min. ausgeschiedene Jod titriert, unter der Annahme, daß die ausgeschiedene Menge J der Konz. des Ferrosalzes proportional sei. Es ergab sich, daß die Rks-geschw. proportional den zweiten Potenzen der Ferrosalz- und Säurekonzz. ist. Ferrisalze übten einen stark verzögernden Einfluß aus. Delury bestimmte die Oxydationsgeschwindigkeit von KJ durch Chromsäure bei Abwesenheit von Ferrosalzen. Dieselbe erwies sich — die Rk. wurde durch Neutralisation zum Stillstand gebracht — proportional der Bichromatkonz. und dem Quadrat der Säurekonz. Ihre Abhängigkeit vom Jodgehalt wurde durch die Formel $P = mC + nC^2$ dargestellt. Salze von Cr, Mn, Co usw. waren nicht katalytisch wirksam, nur Ferrisulfat beschleunigte die Rk. stark.

Bei Ggw. von Chromsalzen, $Fe^{\cdot\cdot}$- und J'-Salzen beeinflussen sich, wie Clara Benson in ihrer zweiten Mitteilung zeigte, beide Oxydationen gegenseitig und die Rks-geschww. ließen sich nicht mehr durch Potenzen der Konzz. mit ganzen Exponenten darstellen. Die bei 0° erhaltenen Resultate werden in ausführlichen Tabellen wiedergegeben und darauf die versch. Theorien zur Erklärung der katalytischen Wirkung besprochen. Die Theorie des aktiven O und die Peroxyd-Theorie (Manchot[2]) sind, wie ausführliche Rechnungen

1) J. Physic. Chem. 7. 1, 239, 356.
2) Jahrb. 9. 253.

zeigten, mit den experimentellen Ergebnissen unvereinbar, wohl aber ist dies die von der Vf. vorgeschlagene Ferrojodionentheorie, die die intermediäre Bildung des Ions FeJ˙ und seine direkte Oxydation durch die Chromsäure annimmt.

Da die Fe˙˙ im Verlaufe der Rk. nicht unverändert bleiben, sondern ebenfalls oxydiert werden, so ist dieselbe nach Luther und Schilow[1] nicht als eine katalytische, sondern als „gekoppelte" aufzufassen.

Auch auf die Oxydation des $Na_2S_2O_8$ durch Chromsäure wirken Fe˙˙-Salze beschleunigend, desgl. Zn-Salze, während die Verbb. von Fi˙˙˙, Ni, Co einen negativen katalytischen Einfluß ausüben. Diese Tatsachen fand James M. Bell[2] gelegentlich einer Untersuchung über die Anwendbarkeit der sogen. „Kompensationsmethode" bei der Oxydation von Jodsalzen durch H_2O_2, $HClO_3$ und H_2CrO_4. Die „Kompensationsmethode" besteht darin, daß man dem Rk-gemisch bei Ggw. von Stärke sukzessive kleinere Mengen Thiosulfat bis zum Verschwinden der Blaufärbung zusetzt. Sie ist anwendbar, wenn die Oxydation des $Na_2S_2O_8$ langsam erfolgt im Verhältnis zu der des Jodids, und wenn der Zusatz des Thiosulfats keine katalytischen Störungen bedingt. Es ergab sich, daß nur bei der Oxydation durch H_2O_2 diese Fehlerquellen zu vernachlässigen sind.

Die Oxydations-gschw. von HJ durch Chlorsäure bei Ggw. von HCl ist von W. C. Brey[3] gemessen worden. Da die Untersuchung jedoch sich nicht auf die Wirkung von Katalysatoren erstreckten, kann an dieser Stelle von einer Besprechung Abstand genommen werden.

Dasselbe gilt von den sehr auffälligen, allerdings nur qualitativen Versuchen von Mc. Crae[4] über diesen Gegenstand; die große Beschleunigung der Rk. durch H-Ionen ist nicht als katalytisch aufzufassen, sondern aus der Rk-gleichung

$$ClO_3' + 6J' + 6H^{\cdot} = Cl' + 3J_2 + 3H_2O$$

zu erklären.

Die außerordentliche katalytische Kraft von Fe˙˙-Salzen auf die Jodausscheidung benutzt Otto Mayer[5] zu folgendem Demonstrationsversuch: Versetzt man 10 ccm einer Lsg. von Mohrschem Salz, die 0,001 mg Fe enthalten, mit 40 ccm KJ-Stärkelsg. und 30 ccm H_2SO_4 (0,1%), so tritt sofort Blaufärbung ein; dieselbe

1) Jahrb. **10**. 92.
2) J. Physic. Chem. **7**. 61.
3) Ib. **7**. 92.
4) Proc. Chem. Soc. **19**. 225.
5) Chem. Z. **27**. 662.

bleibt aus, wenn an Stelle der $FeSO_4$-Lsg. reines H_2O benutzt wurde, ebenso bei Ggw. von mehr als 1 mg HCN. Dasselbe wirkt jedoch nicht negativ katalytisch, sondern reduziert das ausgeschiedene Jod.

Die katalytische Wirkung von Aluminiumbromid benutzte M. Blix[1] im Anschluß an die Versuche von Ruff[2] zur Darst. von Siliciumsulfobromid nach der Gleichung

$$SiBr_4 + H_2S = SiSBr_2 + 2HBr.$$

Beim Einleiten von H_2S in reines $SiBr_4$ tritt selbst bei 150° keine Rk. ein. Die Ggw. eines Körnchens $AlBr_3$ genügt jedoch, um eine lebhafte Zers. im Sinne der obigen Gleichung hervorzurufen. Das entstehende $SiSBr_2$ wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum von dem unzers. $SiBr_4$ getrennt. Es ist in organischen Lsg-mitteln und CS_2 llsl. und kann aus diesen in großen farblosen Tafeln erhalten werden, die bei 93° schmelzen und bei 150° und 18,3 mm Druck sieden. Mit Wasser zers. es sich explosionsartig nach der Gleichung

$$SiSBr_2 + 2H_2O = SiO_2 + H_2S + 2HBr.$$

A. Trillat hat die katalytische Wirkung von Mangansalzen bei Oxydationsvorgängen untersucht[3]. Als Beispiel diente die Absorption von O durch verd. Gallussäurelsg., welche volumetrisch verfolgt wurde. Während neutrale Mn-Lsgg. fast wirkungslos waren, erhöhten sie die Absorptions-gschw. beträchtlich bei Ggw. geringer Mengen von freiem Alkali, und zwar proportional dessen Konz. Bei konst. Alkaligehalt wirkt die Steigerung des Mn-Gehaltes über eine gewisse Grenze hinaus hemmend, ebenso der Zusatz von auch für Organismen giftigen Stoffen, wie As_2O_3, $HgCl_2$, HCN, H_2S. Vf. stellt daher die Wirkung der Mn-Salze der der Diastase an die Seite.

In einer zweiten Mitteilung wird der Einfluß von Albuminoiden, z. B. Eiereiweiß, behandelt[4]. Dasselbe erhöht bis zu einer gewissen Grenze die katalytische Kraft des Mn, doch ist der Katalysator dann besonders empfindlich gegen die oben erwähnten Gifte. Auch reine Gelatine wirkt aktivierend. Der beschleunigende Einfluß des Albumins wird vom Vf. auf seine Fähigkeit, die Fällung des Mn durch Alkali zu verhindern, zurückgeführt.

Nach Ed. Schaer[5] üben Alkaloide und anorganische Alkalien einen steigernden Einfluß auf die Katalyse von Mercuri- und Cupriverbb. bei Oxydationen aus.

1) Ber. chem. Ges. 4218.
2) Jahrb. **9**. 106.
3) C. r. **137**. 922.
4) C. r. **138**. 94.
5) Arch. Pharm. **241**. 401.

Zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System bringt A. Titoff[1] wichtige Beiträge durch Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit von Natriumsulfit durch gelösten Sauerstoff. Schon Bigelow[2] hatte gefunden, daß die Rk. durch den Zusatz gewisser organischer Stoffe verlangsamt wird. Bei der Fortsetzung dieser Versuche fand Titoff, daß die Gschw. in hohem Maße abhängig war von der Herst-weise des benutzten destillierten Wassers. Trotz der größten Vorsichtsmaßregeln gelang es ihm nicht, vollständig reduzierbare Gschww. zu erhalten. Es ergab sich, daß die Rk. monomol. verlief und von der Konz. des gelösten Sauerstoffes unabhängig war. Als empfindlichster positiver Katalysator wurde $CuSO_4$ gefunden, welches schon in einer Konz. $6{,}36 \cdot 10^{-11}$ g im ccm wirksam war. Die meisten anderen Salze riefen ebenfalls, jedoch beträchtlich geringere, Beschleunigungen hervor. Bei $CuSO_4$ war die Beschleunigung ungefähr proportional seiner Konz. Negativ, oder besser „reziprok" katalytisch erwiesen sich von anorganischen Stoffen vor allem $SnCl_4$, ferner NH_4-Salze, HCN, $NaNO_2$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. Da alle diese Stoffe mit Cu Komplexe bilden, wurde die Hypothese ausgesprochen, daß die Oxydation bei völliger Abwesenheit von Cu-Salzen sehr langsam verläuft und die negative Katalyse nur in der Bindung von positiven Katalysatoren beruht.

Erfreulicherweise mehren sich von Jahr zu Jahr die Versuche, die Gültigkeit der physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten auch im Gebiete der organischen Chemie nachzuweisen, und so sind im Berichtsjahre eine größere Anzahl von Abhandlungen zu verzeichnen, die das Studium der katalytischen Erscheinungen bei alt bekannten synthetischen Methoden zum Gegenstande haben. Schon im Jahre 1902 hatte Heinr. Goldschmidt auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte über seine diesbezüglichen Versuche berichtet, nämlich über die katalytische Wirkung von Metallchloriden bei der Substitution von H durch Halogen, ferner der Friedel-Craftschen Reaktion und der Reduktion von Nitroverbindungen bei Ggw. von Sulfhydraten[3]. In Fortsetzung dieser Arbeiten berichtete er auf dem V. internationalen Kongreß f. angew. Chem. über die Reduktionskinetik von Nitroverbb. durch Stannosalze[4]. Doch soll die Besprechung dieser Versuche bis zum Erscheinen der ausführlichen Abhandlung verschoben werden.

---

1) Z. physik. Chem. 45. 641.
2) Ib. 27. 585 (1898).
3) Verh. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1902. II. 1. Hälfte, 56.
4) Z. Elektroch. 9. 725.

Auch B. D. Steele veröffentlicht eine dynamische Studie über die Friedel-Craftsche Reaktion[1], in welcher er den katalytischen Einfluß von Al_2Cl_6 und Fe_2Cl_6 auf die Rkk.

$$C_7H_8 + C_6H_5COCl = C_6H_4CH_3COC_6H_5 + HCl \quad . \quad . \quad (I)$$

und

$$C_7H_8 + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_4CH_3CH_2C_6H_5 + HCl \quad . \quad (II)$$

behandelt. Das Rk-gemisch wurde in einem eigens konstruierten App. in den Thermostaten von 25° gebracht und der entw. HCl mit Hilfe eines Stromes von Wasserstoff in eine Vorlage getrieben, in welcher er titriert werden konnte. Es ergab sich, daß die Rk. I monomol. verlief, wenn das Verhältnis des Benzoylchlorids zum Katalysator $Al_2Cl_6 \geqq 1$ war, dagegen bimol., wenn derselbe < 1, oder wenn sie in Ggw. von Fe_2Cl_6 vor sich ging. Die Rk. II war unter allen Umständen monomol. Diese Erscheinungen können so gedeutet werden, daß bei der monomol. Rk. ein intermediäres Additionsprodukt entsteht, wie es Perrier[2] und Boeseken[3] angenommen haben, bei der bimol. jedoch zwei verschiedene, die beide Al_2Cl_6 enthalten. Vf. weist zum Schluß darauf hin, daß zwischen diesen Metallchloriden und wahren Katalysatoren nur der Unterschied besteht, daß erstere mit den Rk-bestandteilen Verbb. eingehen, welche während der Rk. nicht vollständig wieder zerstört werden.

A. Slator[4] hat eine eingehende Untersuchung über die Chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol angestellt. Diese kann entweder in einer Addition oder Substitution bestehen. Praktisch kommen, wie die Erfahrung zeigte, nur die Rkk.

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

und

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

in Betracht. Bei Abwesenheit von Katalysatoren reagieren Cl und C_6H_6 im Dunkeln nicht aufeinander. Als Katalysatoren kommen in Anwendung JCl, Fe_2Cl_6 und $SnCl_4$. Die Gschw. der Rk. wurde durch Titration des nichtverbrauchten Cl mit HJ und $Na_2S_2O_3$ gemessen. Die gebildete HCl wurde mit $Ba(OH)_2$ titriert, jedoch wurden ihres hohen Dampfdruckes im Benzol zufolge nur in sehr verd. Lsgg. richtige Resultate erzielt. JCl beschleunigt die Rkk. I und II, für die Gschw. des Cl-Verbrauches gilt die Gleichung

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K \cdot (Cl_2) \cdot (C_6H_6) \cdot (JCl)^2.$$

1) Trans. Chem. Soc. **83**. 1470.
2) Ber. chem. Ges. **33**. 815 (1900).
3) Rec. trav. P. B. **19**. 19 (1900); **20**. 102 (1901).
4) Z. physik. Chem. **45**. 513.

Die Verteilung des Cl zwischen den beiden Rkk. bleibt unter versch. Bedingungen fast konst., und zwar verschwinden ungefähr 70% Cl bei der Substitutionsrk., 30% bei der Addition. $SnCl_4$ und Fe_2Cl_6 katalysieren nur die Substitution. Die Gschw. ist in beiden Fällen den Konzz. des Cl und des Katalysators proportional. Der Einfluß von JCl und $SnCl_4$ setzt sich additiv aus dem der einzelnen Katalysatoren zusammen. Der Temp-koeffizient der Gschw. wächst vom JCl zum $SnCl_4$ zum Fe_2Cl_6 und zwar für je 10% von 1,05 zu 1,5 zu 2,5. Durch Licht wird nur die Additionsrk. beschleunigt.

Es erscheint wahrscheinlich, daß die Rkk. stufenweise verlaufen, denn die aus den Gschw.-gleichungen abgeleitete Ordnung ist durchweg geringer als die theoretisch zu erwartende.

G. Bredig und J. W. Brown[1] begannen das Studium der katalytischen Oxydationen organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Sie untersuchten zunächst die chemische Kinetik der Kjeldahlanalyse und zwar am Anilinsulfat und die Naphthalinoxydation unter dem katalytischen Einfluß von Cu- und Hg-Salzen. Das Rk-gemisch wurde in einem Paraffinthermostaten auf konst. Temp., 225—300°, gehalten, und der Fortschritt der Rk. durch Messung des entw. Gasvol. ($SO_2 + CO_2$) gemessen. Da 1 g Anilinsulfat 2209 ccm SO_2 und 946 ccm CO_2 entw., ist das Verfahren sehr genau. Ohne Ggw. eines Katalysators sind beide Oxydationsrkk. erster Ordnung, und zwar scheint die Naphthalinoxydation eine vollständige Verbrennung zu sein. Bei Zusatz von Hg_2SO_4 änderte sich die Rk-ordnung in ersterem Falle nicht, im zweiten zeigte die Konst. einen kleinen Gang, weil die Oxydation dann z. T. nur bis zur Phtalsäure vor sich geht. Nach Zusatz von 1% Hg_2SO_4 stieg der Gschw-konst. auf den fünffachen Wert. Die Beschleunigung war angenähert eine lineare Funktion der Katalysatormenge. Merkuro- und Merkuri-Salze zeigten die gleiche Wirksamkeit. Die Rk-gschw. stieg mit der Temp. um annähernd denselben Betrag wie bei anderen Rkk.; sie wuchs ohne Katalysatorzusatz mehr als bei Ggw. desselben.

H_2SO_4 und P_2O_5 wirken nicht katalytisch, ermöglichen jedoch die Anwendung höherer Tempp und daher auch größerer Gschww. $CuSO_4$ beschleunigt die Anilinoxydation ungefähr ebenso wie die äquivalente Menge Hg, die Naphthalinoxydation jedoch beträchtlich weniger. Ein Gemisch von beiden Katalysatoren wirkt bedeutend stärker als sich aus den Einzelwirkungen berechnen ließ.

---

1) Z. physik. Chem. **46**. 501.

M. Iljinsky entdeckte die katalytische Wirkung von Hg und Hg-Salzen bei der Sulfurierung von Anthrachinon[1]. Während die Behandlung von Anthrachinonderivaten mit konz. H_2SO_4 bei Abwesenheit des Katalysators stets zu m-Sulfosäuren führt, erhält man bei Ggw. von 1—2% Hg-Verbb. stets o-Sulfosäuren. Ihre Charakterisierung gelang durch Überführung in das entsprechende Oxyanthrachinon durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck. Die Rk. ist technisch wichtig, weil sie zur Darst. wertvoller Farbstoffe führt.

Nach N. Mentschutkin[2] verläuft die Bildung von Aniliden und Amiden unter dem Einfluß von Katalysatoren ganz analog der Esterbildung. Untersucht wurde die Rk. zwischen Anilinen und Essigsäure bei Ggw. von HCl, HBr, HJ. Äquivalente Mengen dieser Säuren wirken in dieser Reihenfolge, und zwar sind nur die Ionen der freien Säuren, nicht der Anilinsalze (also die Ionen $H^{\cdot}$. Ref.) katalytisch wirksam. Die Bildung von Amiden wird durch diese Säure nicht katalysiert, da bei der Versuchstemp. von 182° bei Ggw. von Amin (im Gegensatz zu Anilin) die freien Säuren nicht beständig sind, sondern vollständige Salzbildung stattfindet. Durch die Katalysatoren wird nur die absolute Gschw. der Rk. erhöht; auf die relative Gschw. versch. Anilide, deren Reihenfolge durch sterische Gründe bedingt wird, sind die Katalysatoren ohne Einfluß.

Einen Fall von Autokatalyse beschreibt J. A. Fürstenhoff[3]. Derselbe führte den Vf. zur Darst. von Aluminium-organischen Verbindungen. Äthylendibromid reagierte mit Al in der Kälte nicht, jedoch beim Erhitzen auf den Siedepunkt des ersteren. Die entstandene Verb. nun rief auch nach dem Abkühlen eine lebhafte Rk. zwischen den beiden Komponenten hervor, ebenso nach dem Hinzufügen zu einem neuen Rk-gemisch. Die Verb. reagiert mit H_2O explosionsartig und eignet sich zu synthetischen Versuchen mit anderen organischen Stoffen.

H. Trey veröffentlicht einen sehr ausführlichen Beitrag zu den Rotationserscheinungen des Milchzuckers[4]: Derselbe kommt in zwei optisch versch. wirksamen Modifikationen, dem Laktosehydrat und -anhydrid vor; die die Erscheinungen der Multirotation und Minusrotation zeigen. Erst allmählich stellt sich zwischen diesen ein Gleichgewicht und somit ein konst. Drehungswinkel ein. Für diese zeitliche Rotationsänderung gilt, wie die mit einem Landolt-

1) Ber. chem. Ges. **36**. 4194.
2) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 343.
3) Bull. de l'Assoc. Belg. d. Chem. **17**. 414.
4) Z. physik. Chem. **46**. 620.

Lippichschen Polarisationsapp. bei 0° und 25° angestellten Versuche zeigten, mit großer Genauigkeit die Wilhelmysche, d. h. logarithmische Formel einer monomol. Rk. Der Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol, sowie von Aceton verzögert die Rk-gschw. angenähert proportional mit der Konz. des Zusatzes, auch die endgültige Drehung wird verändert. Starke Säuren wirken positiv katalytisch, und zwar in der Reihenfolge ihrer Stärke, ebenso Alkalien. In konz. Lsgg. von NaOH und NH_3 tritt der Endwert der Drehung sofort ein, doch vermindert derselbe sich nach längerer Zeit. OH'-Ionen wirken also jedenfalls stärker beschleunigend als H˙-Ionen, Alkoholzusatz scheint diese Wirkung auffälligerweise noch zu verstärken. Salze die infolge von Hydrolyse alkalisch reagieren, wirken ebenfalls stark beschleunigend; Na_2CO_3 und $(NH_4)_3PO_4$ rufen in 0,1n-Lsg. eine momentane Einstellung der konst. Drehung hervor; schwächer wirken $NaHCO_3$, NH_4HCO_3, KCN, Na-Biborat, -Wolframat, Ammoniummolybdat, und selbst Harnstoff. Die Rotationsänderung des Milchzuckers ist daher als empfindliche Meßmethode für Hydroxylionen zu empfehlen. Neutralsalze, mit Ausnahme von NaCl, wirken ebenfalls beschleunigend, ebenso sehr schwache Säuren. Doch konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Leitf. dieser Stoffe und ihrer katalytischen Wirksamkeit auf die Rotationsänderung der Laktose nicht aufgestellt werden. Die Ursache dieser Änderung sieht Vf. nicht in einer Hydratation, sondern ähnlich wie bei der Glukose[1] in einer sich allmählich vollziehenden Konfigurationsänderung.

Katalyse im heterogenen System. — Auf dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin entstand im Anschluß an die weiter unten zu besprechenden Vorträge von Bodländer, Bodenstein und Schenck eine lebhafte Diskussion[2] darüber, ob man berechtigt sei die van't Hoffschen Formeln zur Bestimmung der Rk-ordnung aus der Geschw. auch bei solchen Rkk. anzuwenden, die durch heterogene Katalysatoren beschleunigt würden. Diese Frage wurde im allgemeinen verneint, da, wie besonders Nernst[3] und Bodenstein hervorhoben, Rkk., die an der Grenzfläche zweier Phasen, fest-flüssig, oder fest-gasförmig, stattfinden, meistens auf Diffusionsvorgängen beruhen. Die gemessene Geschw. ist dann eine Diffusionsgeschw., und so ist es zu erklären, daß die gefundene

1) Z. physik. Chem. **18.** 218 (1895); **22.** 462 (1897).
2) Z. Elektroch. **9.** 742.
3) Vgl. auch Z. physik. Chem. **47.** 52.

Rk-ordnung gewöhnlich eine niedere ist als die theoretisch zu erwartende, da die Rk. selbst an der Grenzphase meist unmeßbar rasch vor sich geht und nur die Diffusion zur Grenzfläche gemessen wird. Dies gilt vornehmlich für die gleich zu besprechenden Gasrkk., jedoch wahrscheinlich auch in Lsgg., z. B. für die Katalyse des H_2O_2 durch kolloidales Pt (Nernst).

G. Bodländer und K. Köppen[1] untersuchten die Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelsäureanhydrid bei Gegenwart von Platin. Alle früheren theoretischen Betrachtungen[2] über dieses technisch so überaus wichtige Problem hatten die Veränderung des Gleichgewichtszustandes durch willkürliche Änderung der Konzz. oder der Temp. zum Gegenstand gehabt. Die Theorie sagt jedoch auch einen Einfluß dieser Größen auf die Rk-gschw. voraus; denn bei Tempp. unter 350°, bei denen nach Knietsch[3] der Zerfall des Schwefeltrioxyds minimal ist, gilt für die Oxydation des Schwefeldioxyds die Gschw-gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (SO_2)^2 \cdot (O_2).$$

Zur Prüfung dieser Beziehung wurde der Rk-verlauf in einer Glasbirne von 75 ccm Inhalt durch Druckänderung bei konstantem Vol. bei Tempp. von 182°, 218°, 302° und 341°, d. h. in Bädern von siedendem Anilin, Naphtalin, Diphenylamin und Anthracen untersucht. Als Katalysator wurde zunächst platinierter Asbest nach Winkler[4] benutzt. Es zeigte sich jedoch, daß das gebildete Schwefeltrioxyd z. T. von den alkalischen Erden des Asbestes gebunden wurde. Auch erbsengroße Stücke von platiniertem Quarz und platiniertes Platindrahtnetz gaben keine vergleichbaren Resultate. Diese konnten jedoch unschwer mit blankem Platindrahtnetz erhalten werden. 150 g desselben wurden so fest gewickelt, daß die Versuchsröhre vollständig gleichmäßig von der Kontaktsubstanz erfüllt war und der Zwischenraum zwischen zwei benachbarten Pt-Oberflächen nie mehr als 0,25 mm betrug. Bei Verwendung äquivalenter Anfangskonzz. ergab sich durch Ausrechnung der Geschw-konstt., daß der Verlauf der Rk. besonders bei höheren Tempp. ziemlich genau dem einer Rk. dritter Ordnung entspricht. Von 10 zu 10° wuchs die Konst. ca. um das 1,5 fache. Eine Verd. mit Stickstoff vergrößerte wider Erwarten die Geschw-konst., veränderte jedoch nicht die relative Geschw., d. h. das Verhältnis des gebildeten SO_3 zum anfänglich vor-

1) Z. Elektroch. **9**. 559.
2) Jahrb. **9**. 501 ff.
3) Ber. chem. Ges. **34**. 4069; Jahrb. l. c.
4) D. R. P. 4566.

handenen SO_2. Die absolute Gschw. war daher dem Sauerstoffpartialdruck proportional.

Nach der Ostwaldschen Methode zur Bestimmung der Rkordnung aus den nach gleichen Zeitintervallen umgesetzten Mengen ergab sich, daß die Rk. monomol. verlaufen müßte. Die Ursache dieser Differenz zwischen den beiden Berechnungsarten ist unbekannt, jedenfalls scheint das gebildete SO_3 verlangsamend (negativ-katalytisch) auf die Oxydation zu wirken. Auch bei Anwendung eines Überschusses von SO_2 oder O_2 erwies sich die Geschw-konst. der trimolekularen Rk. als angenähert konstant, jedoch auffälligerweise nicht unabhängig von den Anfangskonzz. Bei den Versuchen mit überschüssigem Sauerstoff waren die Konstt. $1\,^1/_2$ mal größer. als bei Anwendung von überschüssigem SO_2. Auch diese Versuche sprechen für die spez. Wirkung des gebildeten SO_3.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Bodenstein bei seinen Untersuchungen, über die er vor dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie kurz berichtet[1]. Die Versuche, deren Anordnung den Bodländerschen ganz ähnlich war, wurden bei 246 und 264° ausgeführt, als Kontaktsubstanz diente ebenfalls blankes Pt-Drahtnetz. Die Ordnung der Rk. war etwa die zweite oder dritte, die Gschw. war unabhängig von der Konz. des Sauerstoffs und der Wurzel aus der Konz. der SO_2 proportional. Das gebildete SO_3 wirkte ebenfalls verzögernd auf die Gschw., die sich sehr genau durch die Formel

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C(2\,SO_2)}{m + C(2\,SO_3)}$$

darstellen ließ. m bedeutet einen durch Probieren zu findenden Konstt., für 246° ist m = 42,7, für 264° = 80,0. Zur Erklärung dieser Tatsachen nimmt Vf. an, daß O_2 und SO_2 mit verschiedener Gschw. zu der katalytisch wirksamen Pt-Oberfläche hindiffundieren, und zwar O sehr schnell gegen SO_2, und daß das Pt z. T. mit dem gebildeten SO_3 eine feste Lsg. oder Verbindung eingeht, die katalytisch unwirksam ist. Nach den Massenwirkungsgesetz ist dann

$$Pt_{frei} = \frac{Pt_{gesammt}}{N + KC(SO_3)}.$$

Diese Formel ist völlig analog der empirisch gefundenen. Die verzögernde Wirkung der SO_3 wird bei höherer Temp. weniger bemerkbar.

Derselbe Vf. berichtet im Berichtsjahre über z. T. schon vor mehreren Jahren angestellte Versuche über die Wirkung des Platins

1) Z. Elektroch. 9. 696.

bei der Knallgaskatalyse[1]. Das elektrolytisch aus Kalilauge dargestellte Knallgas wurde in die Rk-gefäße geleitet und der Rk-verlauf manometrisch verfolgt. Diese Gefäße, Zylinder oder Kugeln, bestanden entweder aus reinem Platin oder aus Glas, in letzterem Falle enthielten sie eingeschmolzene konzentrische, kleinere Platingefäße, durch welche das Thermostatenwasser geleitet wurde und deren Außenwände katalytisch wirksam waren. Die Temp. durfte nicht höher als 50° gewählt werden, weil die Rk. andernfalls zu schnell und daher nicht mehr isotherm verlief. Die Versuche wurden in zwei scharf getrennte Abteilungen gesondert, nämlich in „feuchte" und „trockene". Bei den „feuchten" wurde der ganze App. auf derselben Temp. erhalten. Die Platinoberfläche bedeckte sich daher mit einer dünnen Schicht des gebildeten Wassers. In diesem Falle verlief die Rk. angenähert monomolekular, d. h. die Gschw. war ungefähr proportional der Konz. des O. Dieses Ergebnis wurde dahin gedeutet, daß die Gschw. der Verbrennung an der Platinoberfläche selbst sehr rasch vor sich geht, und nur die Gschw. der Diffusion des Sauerstoffs durch die Wasserschicht gemessen wurde. Bei den „trocknen" Versuchen wurde die Platinoberfläche, deren Außenseite katalytisch wirksam war, durch Thermostatenwasser auf konstanter höherer Temp. gehalten, das äußere Glasgefäß jedoch auf einer bedeutend tieferen, so daß das am Pt gebildete Wasser von diesem weg nach dem kälteren Teil des App. verdampfen mußte. Bei diesen Versuchen verlief die Rk. viel rascher und keineswegs monomolekular, sondern die nach der logarithmischen Formel berechnete Konst. stieg beträchtlich. Es erwies sich als wahrscheinlich, daß die gemessene Gschw. die der Auflsg. des O_2 im Pt ist, und daß dieser widerum eine sehr rasche Vereinigung mit dem Wasserstoff folgt. Die Rk. erscheint jedoch nicht monomolekular, weil die Gegenströmung des vom Pt wegdestillierenden H_2O die Erscheinungen modifiziert. Dies kann um so weniger der Fall sein, je geringer die gebildete H_2O-Menge ist, und tatsächlich wurde bei Versuchen mit verlangsamter Rk-gschw. eine weit bessere Konstanz der logarithmischen Konst. gefunden. Diese Verlangsamung wurde durch ‚Vergiftung' des Pt durch Joddampf, H_2S und Nitrobenzol hervorgerufen. Der Temp-koeffizient der Geschw. ist gering, etwa 1,3 für 10°. Der Mechanismus der Katalyse im Pt konnte aus den vorliegenden Versuchen noch nicht gegeben werden.

Über die katalytische Beschleunigung der Rkk. des Kohlenoxyds CO liegen eine Anzahl von Untersuchungen vor. Schenck und

1) Z. physik. Chem. 46. 725.

Zimmermann[1] maßen die Gschw. der besonders von Boudouard[2] studierten Rk.

$$2CO \leftrightarrows CO_2 + C$$

bei Tempp., bei denen der Zerfall des CO noch vollständig ist, d. h. unterhalb 508°. Bei höherer Temp. verschiebt sich infolge der großen Wärmetönung der Rk. das Gleichgewicht stark nach links. Im Gegensatz zu Boudouard wurde gefunden, daß die Oxyde der Metalle Ni, CO, Fe nicht katalytisch wirksam sind, jedoch das CO z. T. oxydieren, und daß eine rein katalytische Wirksamkeit den reduzierten Metallen zukommt. Mit diesen wurden sorgfältig gereinigte Bimssteinstücke imprägniert und das aus $NaHCO_2$ und H_2SO_4 dargestellte CO in eine zur Hälfte mit dem Katalysator gefüllte Rk-birne geleitet. Der Rk-verlauf wurde manometrisch verfolgt. Als Temp-bäder dienten siedendes Diphenylamin (310°), Quecksilber (360°), Schwefel (445°) und Phosphorpentasulfid (508°). Die Hauptaufgabe der Untersuchung war die Bestimmung der Ordnung der Rk. Es zeigte sich, daß diese bei 310° und 360° angenähert monomolekular, dagegen bei 445° bimolekular verlaufe, wenigstens bei Anwendung von Ni und Co als Katalysator. Fe wirkt nicht rein katatytisch; hat nämlich der CO_2-Partialdruck eine bestimmte Größe erreicht, so geht die für den Hochofenprozeß wichtige Rk.

$$2Fe + 3CO_2 \leftrightarrows Fe_2O_3 + 3CO$$

vor sich, und zwar bei den untersuchten tiefen Tempp. von links nach rechts. Vollständiges Gleichgewicht tritt erst ein, wenn die Gasphase fast vollständig verschwunden ist. (Dieses Hochofengleichgewicht ist von erheblichem phasentheoretischen Interesse, da es zwischen drei festen und den gasförmigen Phasen besteht[3].) Durch gesonderte Beobachtung der zeitlichen Veränderung des Gesamtdruckes und des CO-Partialdruckes konnten die Vff. den Verlauf beider Rkk. gesondert ausrechnen, und es ergab sich wieder, daß die Zersetzung des CO bei niederer Temp. monomolekular, bei höherer bimolekular verlief. Geringe Mengen von H_2O und auch von Hg erhöhten die katalytische Wirksamkeit des Fe. Zur Erklärung dieser eigentümlichen Veränderlichkeit der Rk-ordnung mit der Temp. nehmen die Vff. an, daß die Rk. in zwei Stufen verläuft:

$$CO = C + O \text{ (meßbar langsam)} \quad \ldots\ldots \quad (I)$$
$$CO + O = CO_2 \text{ (sehr rasch)} \quad \ldots\ldots \quad (II)$$

---

1) Ber. chem. Ges. **36**. I, 1331, 3633; Z. Elektroch. **9**. 691.

2) Ann. chim. phys. (7) **24**. 5—85 (1902).

3) Vgl. auch Bauer und Glaeßner, Z. physik. Chem. **43**. 354.

und daß bei niederer Temp. nur die Gschw. I gemessen werden kann. Bei höherer Temp. wächst dieselbe stark und es wird die Gschw. von I und II beobachtet.

Diese Ergebnisse von Schenck und Zimmermann sind von A. Smits u. L. K. Wolff[1] nicht bestätigt worden. Nach dem gleichzeitig mit Schenck und Zimmermann unternommenen Versuchen verläuft die Zersetzung des CO bis 445° stets monomolekular. Die abweichenden Resultate von Schenck und Zimmermann beruhen auf folgenden Fehlern: 1. wird die Wirksamkeit des Katalysators durch die Abscheidung von Kohlenstoff verändert, 2. verläuft die Rk. bei den von Schenck und Zimmermann benutzten Gschw. infolge der großen Wärmeentw. nicht isotherm, sondern es sind lokale Erhitzungen unvermeidlich. (Dieselben Bedenken hatte auch Bodenstein[2] gegen die Arbeit von Schenck und Zimmermann geltend gemacht.) Die von Schenck und Zimmermann gegebene Erklärung für den bimolekularen Verlauf bei höherer Temp. ist unmöglich, weil die Rk. I, so lange ihre Gschw. überhaupt noch meßbar ist, immer die langsamere sein und daher allein die Rk-ordnung bestimmen muß. Ferner fanden Vff. im Gegensatz zu Boudouard (l. c.), daß die Zers. des CO bei 450° keineswegs vollständig ist, sondern zu einem endlichen Gleichgewichtszustand führt.

Auch Sabatier und Senderens[3] haben die katalytische Wirkung von Metallen auf die Zers. der CO untersucht, allerdings ohne die Gschw. messend zu verfolgen. Bei Ggw. von Ni konnten sie unterhalb 230° keine Zers. nachweisen, bei 347° soll sie vollständig sein. Eine Beschleunigung der umgekehrten Rk. konnten sie unterhalb 400° nicht nachweisen. Ähnlich wie Ni wirkt CO, Fe dagegen reduziert das gebildete CO_2. Fein verteiltes Pt, Cu und Ag-Schwamm sind unterhalb 450° nicht katalytisch wirksam. Die Bildung eines intermediären Metalloxyds wird von den Vf. für wahrscheinlich gehalten, konnte aber bei Ni und CO nicht nachgewiesen werden.

H. Kühl[4] hat auf Anregung von Bodenstein eingehende Untersuchungen über die Kinetik des Kohlenoxyd-Knallgases bei Ggw. geringer Mengen von Wasser zur Nachprüfung und Ergänzung der Hélierschen[5] Versuche angestellt[6]. Obwohl wir es hier nicht mit einer Katalyse im heterogenen, sondern im homogenen

1) Koninkl. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam 27. XII. 1902, 31. V. 1903, Z. physik. Chem. **45**. 198.

2) Z. Elektroch. **9**. 694.

3) Bull. soc. chim. (3) **29**. 294.

4) Z. physik. Chem. **44**. 385.

5) Ann. chim. phys. (4) **10**. 521 (1897).

6) Vgl. Girvan, dieses Jahrb. S. 95.

System zu tun haben, so möge diese Arbeit doch im Zusammenhang mit den übrigen Gasrkk. besprochen werden.

Da die Rk. $2CO + O_2 = 2CO_2$ erst bei Tempp. über 550° mit meßbarer Gschw. vor sich geht, so wurden die Versuche in einem Bleibadthermostaten bei 572—574° vorgenommen. Als Rk-gefäße dienten immer glasierte Porzellanbirnen, der Rk-verlauf wurde durch Beobachtung der Druckabnahme bei konstantem Vol. gemessen. Die außerordentlich zahlreichen Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: Die Anfangsgschw. der Rk. ist ziemlich unabhängig von der Konz. des O_2 und ungefähr proportional der des CO; sie wächst mit zunehmendem Wasserdampfgehalt, jedoch scheinbar regellos. Die Gschw. ist im höchsten Maße abhängig von der Reihenfolge, in der die reagierenden Gase in das Rk-gefäß gebracht werden.

Die nach der Fuhrmannschen Gleichung für trimolekulare Rkk. berechnete Konst. ergab bei manchen Versuchen übereinstimmende Werte, bei anderen jedoch nicht. Dasselbe gilt von einer Konst., die durch Integration der willkürlichen Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{(a-x)(b-x)^2}{x}$$

erhalten wurde. Eine Gleichung von ähnlicher Form wurde abgeleitet unter der Annahme, daß der Rk-mechanismus der folgende ist: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, $2CO + O_2 = 2CO_2$ und daß die letzte Rk. durch Wasserdampf katalysiert wird. Die Ursache der mangelnden Übereinstimmung aller Versuche sieht Vf. möglicherweise in der Beschaffenheit der Gefäßwände (Porzellan) und stellt weitere Versuche mit Quarzgefäßen in Aussicht.

O. Hahn veröffentlicht Beiträge zur Thermodynamik des Wassergases[1] Die Einstellung des Gleichgewichtes

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2$$

wird durch met. Platin stark beschleunigt. Da aber nur das Gleichgewicht selbst und seine Abhängigkeit von der Temp., und nicht die Wirksamkeit des Katalysators oder die Gschw-messungen Gegenstand dieser Abhandlung sind, so kann von einer ausführlichen Besprechung derselben an dieser Stelle Abstand genommen werden.

F. Richardt untersuchte die fraktionierte Verbrennung von Gasgemengen über erhitztem Palladiumdraht[2], um die analytische Brauchbarkeit dieser von Bunte angegebenen Methode zu prüfen. Die mit Luft stark verdünnten Gase wurden durch ein, den Pd-draht enthaltendes Schlangenrohr geleitet, das entstandene H_2O

1) Z. physik. Chem. 44. 513. 2) Z. anorgan. Chem. 38. 65.

im gewogenen $CaCl_2$-Rohr, CO_2 in titriertem Barytwasser aufgefangen. Als Heizbäder dienten zuerst je nach der gewünschten Temp. Bäder von siedendem H_2O, Öl, Schmelzen von KNO_3—$NaNO_3$, S, P_2S_5, oder Pb, später fast ausschließlich elektrische Röhrenöfen (Heräus). Die Temp. wurde mit dem Thermoelement gemessen. Untersucht wurde die Verbrennung von H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_4. Es ergab sich, daß die Verbrennung von H schon bei 50° beginnt, bei 200° ist sie unter den gewählten Versuchsbedingungen vollständig. CO beginnt bei 150° sich zu oxydieren, bei 300° waren 70° verbrannt, und zwar ist diese Zahl auffälligerweise unabhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt des Gasgemenges. (Daraus geht hervor, daß die katalytische Wirkung des Pd die des H_2O beträchtlich übersteigt. Ref.) In Mischungen von CO und H wurde die Verbrennungstemp. des H erhöht, die des CO erniedrigt. Die Verbrennung von CH_4 wurde erst bei 500° merklich und war auch bei 700° lange nicht vollständig. Die Ggw. von Wasserstoff war ohne Einfluß, doch wurde bei Methan bei allen Tempp. eine Rk-verzögerung festgestellt, derart, daß die Verbrennungsgeschw. nach einigen Sekunden plötzlich stark anstieg. Ähnlich wie Methan verhielt sich Äthan, während die Oxydation des Äthylens schon bei tieferen Tempp., etwa 300°, begann. Kontrollanalysen zeigten, daß die Methode der fraktionierten Verbrennung zur Trennung von Methan und Wasserstoff sehr genaue Resultate liefert. (Vgl. auch Haber[1].)

Von den heterogenen katalytischen Rkk. in Lsgg. steht nach wie vor die Kontaktwirkung der Metalle auf die Zersetzung des Hydroperoxyds im Mittelpunkt des Interesses. A. S. Loevenhart und J. H. Kastle[2] untersuchten in zwei ausführlichen Abhandlungen im Anschluß an Bredig die Giftwirkung versch. Zusätze. Die Zers-gschw. wurde durch Messung des entw. O bestimmt. Die beschleunigende Kraft von fein verteiltem met. Ag wird durch solche Salze stark gehemmt, deren Anionen unlösliche Ag-Salze bilden, mit Ausnahme von KJ, welches selbst positiv katalytisch wirkt (vgl. Bredig und Walton[3]). Diese Tatsache wird erklärt durch die Annahme eines unlöslichen Häutchens auf der Oberfläche des Metalls. Die Nitrate, Fluoride, Sulfate und Oxalate der Alkalien erhöhen die Wirkung des Ag. Wahrscheinlich bilden sie mit H_2O_2 leicht zersetzliche Additionsprodukte. HCN verlangsamt die Zersetzung sehr beträchtlich, schon in $^1/_{12000}$ n-Lösung. Auch Ag_2O wirkt ähnlich

1) Habilitationsschrift, München 1896.
2) Am. Chem. J. **29**. 397, 563.
3) Vgl. S. 97.

wie Ag, es wird hierbei jedoch selbst reduziert. Pt (Pulver) ist bedeutend wirksamer als Ag. Der Einfluß von Salzen ist ähnlich wie bei diesem, und ebenfalls durch Annahme von unlsl. Niederschlägen zu erklären. Daß tatsächlich eine derartige Umsetzung stattfindet, wird dadurch bewiesen, daß eine neutrale NaCl-Lsg. nach dem Zusatz von met. fein verteiltem Pt alkalisch reagiert. Ähnlich wie Ag verhält sich auch Tl, doch wird dieses nicht durch HCN vergiftet. Die katalytische Kraft von Cu und Fe kann durch keine dieser Zusätze aufgehoben werden, da diese ja mit keinem von ihnen unlösliche Salze bilden. KBr erhöht sogar die Zers-gschw., ebenso HCN. Schließlich wurde auch die katalytische Zers. des H_2O_2 durch Katalase untersucht. Der Einfluß versch. Zusätze auf diese ist ein völlig anderer wie auf die Metalle. Stark vergiftend wirken die Nitrate und Rhodanide, HCN, NH_3O, $C_2H_4O_2$. Die Vff. schließen daraus, daß die Analogie zwischen der Wirkung anorganischer und organischer Fermente nur eine ganz äußerliche ist.

Im Anschluß an die Zers. des H_2O_2 untersuchen die Vff. die Oxydation von Formaldehyd und Ameisensäure durch H_2O_2 und deren katalytische Beschleunigung durch Pt, Zuckerkohle, $CuSO_4$, Ferro- und Ferriverbindungen in dem von Manchot und Herzog[1] beschriebenen App. bei 60°. Die stärkste Wirkung hatte Pt. Im allgemeinen ergab sich, daß die Stoffe, welche die Zers. beschleunigen, auch die Oxydation befördern. Neutrales K_2-Oxalat wird weder bei Gegenwart von Pt noch von Katalase durch H_2O_2 oxydiert, dagegen sehr leicht nach Traube durch Elektrolyse an der Anode. Daraus schließen die Vff., daß bei der Zers. des H_2O_2 kein atomarer O frei wird, daß also diese nicht nach der einfachen Gleichung

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

vor sich geht, sondern daß sich stets zuerst ein Primäroxyd bildet und dieses mol. O_2 abspaltet. Auch den Reduktionen durch H_2O_2 liegen primäre Oxydationen zugrunde.

T. Slater Price und A. D. Denning[2] haben in Fortsetzung der Arbeiten von Price[3] und Pissarjewsky[4] den Einfluß von Persulfaten auf die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Pt bei 25° untersucht. Der Fortschritt der Rk. wurde durch Titration mit $KMnO_4$ verfolgt, die logarithmischen Geschw-konstt. wuchsen mit zunehmendem Gehalt an

1) Lieb. Ann. 316, 321 (1901).
2) Z. physik. Chem. **46**. 89.
3) Ber. chem. Ges. **35**. 291; Jahrb. **9**. 109.
4) Z. anorgan. Chem. **32**. 341; Jahrb. **9**. 108.

$K_2S_2O_8$; die nach der Methode von Ostwald[1] berechneten Beschleunigungen waren demselben proportional, erhöhte H_2SO_4-Konz. verminderte die Gschw. Das Persulfat selbst wird nur in verschwindend geringem Maße reduziert, wie durch gleichzeitige Reduktion des Rks-gemisches durch $FeSO_4$ und Rücktitration mit $KMnO_4$ gezeigt werden konnte. In neutralen Lsgg. war die Wirkung des $K_2S_2O_8$ ganz dieselbe wie in schwefelsauren. Bei Abwesenheit von Pt wurde die Zers. des H_2O_2 durch $K_2S_2O_8$ nur wenig beschleunigt; auch hier ging die Rk. nach dem Schema der ersten Ordnung vor sich. Der Zusatz von freier Überschwefelsäure zur Pt-Lsg. wirkte stark katalytisch, doch fiel die Gschw-konst. der ersten Ordnung beträchtlich, weil die Überschwefelsäure selbst an der Rk. teilnahm.

Im Anschluß an die Versuche von Slater Price möge auch auf die an anderer Stelle besprochene Untersuchung von Bornemann[2] über die Bildung und Zers. von H_2O_2 hingewiesen werden. Derselbe konnte nämlich feststellen, daß eine mit O beladene Pt-Elektrode auf beide Rkk. eine viel größere katalytische Wirkung ausübt als eine O-freie. Wurde daher durch kathodische Polarisation der O allmählich entfernt, so nahm die katalytische Kraft der Pt-Elektrode allmählich ab.

L. Bredig und J. Weinmayr[3] beschreiben die Einwirkung von Hg auf H_2O_2 als eine periodische Kontaktkatalyse, die sich den von Ostwald[4] beobachteten periodischen Erscheinungen des Chroms an die Seite stellt. Überschichtet man reines Hg mit sehr reiner H_2O_2-Lsg., so tritt lebhafte Zers. ein. Nach wenigen Sekk. läßt die Gasentw. nach und es erscheint gleichzeitig an der Oberfläche des Hg ein bronzefarbenes Häutchen. Nach kurzer Pause setzt die Katalyse wieder ein u. s. f. Die Zahl der „chemischen Schwingungen" in der Minute beträgt durchschnittlich ca. 10—12. Schon sehr geringe Zusätze fremder Stoffe löschen die Schwingungen vollständig aus. Durch Messung der EMK, eine Hg/H_2O_2-Elektrode, konnte auch eine periodische Veränderung derselben festgestellt werden, derart, daß das Hg im inaktiven Zustande um 0,070 Volt edler wurde als im katalytisch aktiven. Daher kann die Inaktivität nicht nach Art des Leidenfrostschen Phänomens durch das Auftreten einer isolierenden Gasschicht erklärt werden. Vielmehr scheint die Ursache der Erscheinung in einer periodischen Änderung der

1) Z. physik. Chem. **2**. 137 (1888).
2) Z. anorgan. Chem. **34**. 1. (S. Register.)
3) Z. physik. Chem. **42**. 601.
4) Ib. **35**. 33.

Oberflächenspannung infolge abwechselnder Polarisation und Depolarisation zu suchen sein.

Eine neue katalytische Fähigkeit des Pt wird von Erich Müller mitgeteilt[1]. Vf. hatte schon früher beobachtet[2], daß man bei der Messung des Potentials $\pi_{J'-JO_4'}$ andere Werte erhielt, wenn man an Stelle von Elektroden aus glattem Pt solche aus platiniertem Pt benutzt. Er konnte nun zeigen, daß bei Gegenwart von platiniertem Pt die Rk. $J' + 3JO_4' \rightarrow 4JO_3$ auch in normal alkalischer Lsg. mit meßbarer Gschw. verläuft. Bei glattem Pt war dagegen ein katalytischer Einfluß nur in schwach alkalischer Lsg. zu beobachten. Auch $H^{\cdot}$-Ionen, Licht und selbstverständlich Wärme beschleunigten diese Rk. sehr stark.

Auf Katalyse ist vielleicht auch eine Erscheinung zurückzuführen, die im Berichtsjahre von Kahlenberg[3] und schon früher von Tommasi[4], Lemoine[5] und Mouraour[6] untersucht worden ist, nämlich die Tatsache, daß met. Mg viel leichter von gewissen Salzlsgg. als von reinem Wasser unter H-Entw. angegriffen wird. Die bei Zimmertemp. durch Messung des entw. Gasvols. ausgeführten Versuche Kahlenbergs zeigten, daß Normallsgg. von Alkohol, Rohrzucker, Mannit, Harnstoff (der teilweise zu NH_3 reduziert wird), $NaCl$, Na_2SO_4 das Mg rascher angreifen, als dest. Wasser. Glyzerin verzögert die Rk., während Mg-Salze, besonders das Chlorid, auch in verd. Lsgg. stark beschleunigend wirken. Zur Erklärung dieser Erscheinung hatte Lemoine die hydrolytische Abspaltung freier Säure aus den Mg-Salzen, Mouraour die größere Lsl. von $Mg(OH)_2$ in Mg-Salzlsgg. und die dadurch bedingte Verhütung von Deckschichten herangezogen. Kahlenberg jedoch widerlegt aus seinen Versuchen diese Erklärungen und nimmt auf Grund der von ihm vertretenen Hydrattheorie an, daß die chemische Affinität des Mg zu den betreffenden Salzlsgg. eine andere ist als die zu reinem H_2O. Diese Annahme wird auch durch einige Potentialmessungen wahrscheinlich gemacht.

Die Versuchsergebnisse Kahlenbergs sind jedoch von Charlotte F. Roberts und Louise Brown[7] z. T. nicht bestätigt worden. Die Vff. stellen fest, daß Mg auf reines, gasfreies, destilliertes Wasser

1) Z. Elektroch. **9**. 707.
2) Dieses Jahrb. vgl. Register.
3) J. Am. Chem. Soc. **25**. 380.
4) Bull. soc. Chim. (3) **21**. 885 (1899).
5) C. r. de l'acad. des sciences **129**. 291 (1899).
6) Ib. **130**. 140 (1900). 7) J. Am. Chem. Soc. **25**. 801.

gar nicht einwirkt. Alkali- und Erdalkalichloride beschleunigen die H-Entw., doch ist die Rks-gschw. nicht genau proportional ihrer Konz. Sulfate wirken schwächer beschleunigend, die Reihenfolge der Kationen ist in jedem Falle Mg, Ba, Sr, Ca, Na und K, also nicht genau parallel der Elektroaffinität. Die Ursache dieser Erscheinungen ist wohl jedenfalls in Komplexbildung zu sehen. Dies steht ja auch im Einklange mit den Kahlenbergschen Potentialmessungen, doch gelingt es im allgemeinen nur selten Geschw-änderungen, besonders im heterogenen System, quantitativ durch die Änderungen der treibenden Kraft zu erklären. Meist müssen auch rein katalytische Erscheinungen hierzu herangezogen werden (Ref.).

Eine analoge Erscheinung behandeln die Versuche M. Mugdans über das Rosten des Eisens[1]. Vf. zeigte, daß die Oxydation des Fe in O-haltigem Wasser durch die Gegenwart gewisser Salze, z. B. von Chloriden beschleunigt, durch andere, besonders solche von Sauerstoffsäuren dagegen verhindert wird. Auch diese Erscheinung wird vom Vf. als eine katalytische aufgefaßt, obwohl das Fe in den betreffenden Lsgg. ein völlig verschiedenes Potential zeigt, derart, daß es um so „passiver", d. h. edler erscheint, je weniger es von den betreffenden Lsgg. angegriffen wird. Dadurch wird noch keineswegs bewiesen, daß der Vorgang, selbst durch die Gegenwart der Salze verändert wird und einem anderen Geschiebe zustrebt.

A. Trillat hat eine Reihe von Abhandlungen über die katalytische Wirkung stark erhitzter Metalle veröffentlicht. Beim Überleiten von ein- und mehrwertigen Alkoholen über eine glühende Pt-Spirale in Ggw. von Luft tritt Oxydation ein. Dieselbe führt bei Dunkelrotglut nur bis zu den Aldehyden. Bei höherer Temp. zu Säuren und unter Umständen zu CO_2.[2] Auch NH_3 wird oxydiert, und zwar bei Ggw. von H_2O-Dampf zu NH_4-Nitrat, -Nitrit und wenig N_2.[3] Aliphatische Amine reagieren ähnlich wie NH_3, unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyd, tertiäre Amine werden nur schwer angegriffen, ebensowenig Anilin, dagegen werden aromatische Amine, die Alkylreste enthalten, leicht oxydiert. Auch die Kondensation mancher organischer Verbb. wird durch glühendes Pt katalysiert, z. B. die Bildung von Methylal aus Formaldehyd und Methylalkohol. Cu wirkt, wenn es ganz rein ist, nicht katalytisch, wohl aber, wenn es teils oxydiert oder schwammig ist. Bei längerem Gebrauch nimmt seine katalytische Kraft zu[4]; ebenso nach

1) Z. Elektroch. **9**. 442. 2) Bull. soc. chim. (3) **29**. 35.
3) C. r. de l'acad. des sciences **136**. 53; Bull. (3) **129**. 873.
4) Ib. **137**. 89; Bull. (3) **129**. 939.

Zusatz von etwas Pt; andere Stoffe jedoch, wie Pb, S, As, wirken Cu gegenüber als Katalysatorgifte.

Paul Sabatier und J. B. Senderens haben ihre Untersuchungen über die katalytische Kontaktwirkung reduzierter Metalle fortgesetzt und sind zu z. T. von Trillat und Ipatiew (l. c.) abweichenden Resultaten gelangt [1]. Nach ihren Versuchen ist die Bildung von Acetaldehyd aus A. bei Gegenwart von Zn und anderen Metallen nicht durch intermediäre Bildung eines Metalloxyds zu erklären. Zwischen 200 und 320° entsteht über Cu aus A. nur Aldehyd, oberhalb 420° zersetzt sich dieser z. T. zu CO und CH_4. Bei Ggw. von Ni wird dieses CO weiter zersetzt, teils zu CO_2 und C, teils wird es zu CH_4 reduziert [2]. Pt wirkt ähnlich, in jedem Falle sind die Rks-produkte vom Katalysator und der Temp. abhängig. Die Wirkung der Katalysatoren beruht wahrscheinlich auf der intermediären Bildung eines Metallhydrürs. Alle Alkohole der Methanreihe verhalten sich analog dem Äthylalkohol; die Zers. erfolgt um so leichter, je kleiner das M. G. des A. ist; die Beständigkeit des gebildeten Aldehyds nimmt mit zunehmendem M. G. ab [3]. In einer dritten Mitteilung [4] wird die Spaltung der Allylalkohole, der sekundären und tertiären AA. behandelt. Die ersteren zerfallen in H und ungesättigte Aldehyde, die sekundären AA. in H und den entsprechenden Ketonen, doch werden letztere durch Ni z. T. weiter zersetzt. Tertiäre AA. geben H und den betreffenden Äthylenkohlenwasserstoff; doch wird dieser bei höherer Temp. in Kohlenstoff und Äthankohlenwasserstoff gespalten.

Die eben besprochenen Rkk. gehen nicht vollständig vor sich, sondern offenbar nur bis zu bestimmten Gleichgewichtszuständen; denn auch die umgekehrten Rkk., die Bildung von Alkoholen aus Aldehyden und H werden durch dieselben Metalle katalytisch beschleunigt [5]. Es ist vorteilhaft, die Rk. nur wenig oberhalb des Sdp. des betreffenden Alkohols vor sich gehen zu lassen. Pt-Schwamm erwies sich als fast wirkungslos, während Ni die größte Kontaktkraft entfaltete.

Auch Kondensationen werden durch die Kontaktwirkung von Metallen beschleunigt [6]. So entsteht beim Überleiten von Phenoldämpfen und Wasserstoff über reduziertes Ni bei 215—230° zunächst Cyclohexanol, welches z. T. in H und Cyclohexanon

1) C. r. **136**. 738.
2) Jahrb. **9**. 112.
3) C. r. **136**. 921.
4) C. r. **136**. 983.
5) Ib. **137**. 301.
6) C. r. **137**. 1025.

zersetzt wird. Die Trennung dieses A.-Ketongemisches, welche durch fraktionierte Destillation kaum zu bewerkstelligen ist, gelingt ebenfalls leicht durch Katalyse. Leitet man es nämlich ohne H über Ni bei 330°, so entsteht quantitativ der Keton, bei Ggw. von überschüssigem H dagegen bei 140—150° über Ni der Alkohol; die Rk. wird also in beiden Richtungen durch das Ni beschleunigt.

Die katalytische Zers. von Alkoholen ist ferner von Ipatiew und Ehrenfeld studiert worden. Ersterer hat an einer Reihe von Abhandlungen im Anschluß an frühere Arbeiten[1] gezeigt[2], daß primäre Alkohole bei Anwendung von Al_2O_3 bei ca. 400° glatt in den entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoff und H_2O ohne Aldehydbildung zerfallen. Ehrenfeld[3] erhielt bei Rotglut durch Holzkohle glatten Zerfall von Äthyl-A. in gleiche Volumina CH_4, CO und H_2, bei tiefen Tempp. waren die Erscheinungen verwickelter, es entsteht gleichzeitig Äthan. Bei Ggw. von Al-Pulver entstand bei niederer Temp. C_2H_4 und H_2O, bei höherer ebenfalls CH_4, CO, H_2; ähnlich wirken auch Mg-Pulver, unter Entw. von verhältnismäßig großen Mengen von H.

Ipatiew hat in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern außer diesen katalytischen Zerss. eine Reihe sogenannter „Kontaktisomerisationen" studiert[4], d. h. Rkk., welche bei Ggw. von Kontaktsubstanzen zu Isomeren der ohne Kat. zu erwartenden Produkten führen. Als Beispiele seien nur kurz erwähnt: die Bildung von Trimethyläthylen (anstatt Methyläthylen) aus Gärungsamylalkohol bei Ggw. von Al_2O_3[4], ferner das ausschließliche Entstehen von Isobutylen aus Isobutylalkohol, und ähnliche Erscheinungen bei cyklischen K.W.[5] Die Umlagerung von α-Oxyden in Aldehyde und Ketone durch $PbCl_2$ $ZnCl_2$ Al_2O_3 usw., wird von den Vff. als „Kontaktmetamerisation" bezeichnet[6] (z. B. $\begin{matrix} C\cdot H_2 \\ | \\ C\cdot H_2 \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow CH_3CHO$ bei 200°).

Die im Vorstehenden beschriebenen katalytischen Erscheinungen gehören zu der zuerst von Ostwald[7] hervorgehobenen Klasse von Rkk., bei denen die Endprodukte von der Natur des Katalysators abhängig sind. Einen weiteren besonders markanten Fall solcher Zerss., deren Richtung durch den Kontaktkörper beeinflußt wird, be-

1) Jahrb. 9. 114.
2) Ber. chem. Ges. 36. 1990; J. pr. Chem. (2) 67. 420.
3) J. pr. Chem. (2) 67. 49.
4) Ber. chem. Ges. 36. 2003.
5) Ib. 36. 2014.
6) Ber. chem. Ges. 36. 2016.
7) Vortrag Hamburg 1901, Jahrb. 8.

schreiben E. Knoevenagel und seine Mitarbeiter. Benzhydrol zersetzt sich nämlich von selbst schon unterhalb seines Siedepunktes (bei 280—290°) z. T. zu Benzophenon und H_2. Diese Rk. wird durch Palladiummohr so beschleunigt[1], daß sie schon bei 200° und zwar monomolekular mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Bei Gegenwart von Cu-Pulver entsteht bei niederer Temp. (210°) vorwiegend Benzhydroläther, bei höherer Temp. (290°) Tetraphenyläthan[2]. Eine ähnliche Erscheinung zeigte sich bei der Zers. des Benzoïns[3] in Benzil und H_2 oder Benzophenon und CO. Der Verlauf der Rk. wurde durch Analyse der beim Erhitzen im CO_2-Strom auf 300° entwickelten Gasgemisches verfolgt. Es ergab sich, daß dasselbe bei Ggw. von Pd vorzugsweise aus CO, bei Ggw. von Pt dagegen aus H bestand. Die meisten andern Metalle und ihre Oxyde zeigten nur geringe Kontaktwirkung. Bei steigender Temp. (bis 360°) nahm die Pt-Katalyse zu, die Pd-Katalyse und besonders die CO-Entw. ab. Der Unterschied zwischen der Pd- und Pt-Wirkung wird daher mit steigender Temp. kleiner. Der Zusatz von Benzophenon und Phenanthren wirkte verzögernd auf die CO-, der von Benzil auf die H_2-Entw.

Auch die Abspaltung von H aus dem Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester, welche ohne Katalysator erst bei 300° vor sich geht, wird durch Pd so beträchtlich beschleunigt[4], daß sie schon bei 85° merklich wird. Bei 263° verlief die Rk. monomolekular. Ganz ähnliche Verhältnisse wurden bei der Zers. des $\Delta_{2,5}$ Dihydroterephtalsäuredimethylester und des symm. β-Dyphenylbernsteinsäurenitrits beobachtet[5].

Schließlich sei noch eine Abhandlung (I. Mitteilung) von N. Zelinsky[6] erwähnt, welche ebenfalls eine heterogene Rk. behandelt. Monochloride der Naphtenkohlenwassenstoffe reagieren mit Mg und Ä nicht. Sind dagegen Spuren von J oder einer Mg-organischen J-Verb. zugegen, so tritt stürmische Rk. ein. Die Ursache ist die intromediäre Bildung einer Mg-organischen Verb., die ihrerseits mit dem Naphtenchlorid reagiert: die Ggw. von Äther ist notwendig, wahrscheinlich ist das entstehende Zwischenprodukt ein Abkömmling des Diäthylmagnesiumhydrats. Die entsprechende Br-Verb. ist bekannt.

---

1) Knoevenagel und Heckel, Ber. chem. Ges. **36**. 2816.
2) Ib. **36**. 2823.
3) Knoevenagel und Tomaczenski, Ber. chem. Ges. **36**. 2829.
4) Knoevenagel und Fuchs, Ber. chem. Ges. **36**. 2848.
5) Knoevenagel und Bergdolt, Ber. chem. Ges. **36**. 2857, 2861.
6) J. russ. phys. chem. Ges. **35**. 399.

Fermentwirkung. Von den zahlreichen Arbeiten aus dem umfangreichen Gebiete der Fermentwirkung mögen nur diejenigen besprochen werden, die für die Theorie allgemein katalytischer Vorgänge von Bedeutung sind. Zunächst seien an dieser Stelle die Arbeiten von Viktor Henri und seinen Mitarbeitern erwähnt. In einer zusammenfassenden Abhandlung[1] berichtet Henri nach einer kurzen Darstellung der Gesetze der Rk-geschw. und der Katalyse über seine Versuche, durch die er im Gegensatz zu älteren Autoren den Nachweis erbracht hat, daß die Gesetze für die Wirkung der Diastasen ganz dieselben sind, wie sie in der allgemeinen Chemie heute anerkannt werden. Untersucht wurden die Wirkung des Invertins auf Rohrzucker, des Emulsins auf Salycin und der Amylase auf die Umwandlung der Stärke in Maltose. Es ergab sich unter allen Umständen, daß die Gschw. der Rk. der Menge des Ferments proportional ist, daß sie langsamer verläuft, als der logarithmischen Kurve entspricht, die für die Katalyse durch Säuren festgestellt ist, und daß ein Zusatz des Rks-produktes, z. B. des Invertzuckers, die Wirkung der Diastase hemmt. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß diese sich sowohl mit dem verschwindenden, wie mit dem entstehenden Rks-bestandteil bis zu einem gewissen Gleichgewicht verbindet, und nur ihr freier Anteil katalytisch wirksam ist. Aus dieser Theorie ergibt sich für die Rks-gschw. die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)}{1+m(a-x)+nx}.$$

m und n bedeuten die Gleichgewichtskonstt. der hypothetisch angenommenen Rkk.; ihre Zahlenwerte müssen durch Probieren gefunden werden. So erwies sich z. B. nach Integration obiger Gleichung K als Konst., wenn man für Rohrzucker $m = 30$, $n = 10$ einsetzte.

Auch die Zers. der Gelatine durch Trypsin verläuft, wie Henri und Larguier des Bancels zeigten[2], ganz ähnlich den oben beschriebenen Vorgängen; die Wirkung des Emulsins auf ein Gemisch von Salycin und Amygdalin bestätigte ebenfalls die Theorie Henris (V. Henri u. S. Lalon[3]), da sich die beiden Einzelgeschww. nicht unbeträchtlich beeinflußten (vgl. Seite 92).

Als Typus der Enzymwirkung galt von jeher die Zers. des H_2O_2 durch organische Substanzen. G. Senter[4] ist es gelungen, das H_2O_2 zersetzende Enzym des Blutes zn isolieren; er hat demselben

1) Lois générales de l'action des diastases, Paris, A. Herman, 1903. Vgl. Z. physik. Chem. 39. 194 (1902).

2) C. r. des réances de la Société de Biologie 55. 787.

3) Ib. 55. 868.

4) Z. physik. Chem. 44. 257.

auf Vorschlag von Ostwald den Namen Hämase gegeben und seine Wirkungsweise sorgfältig untersucht. In verdünnten H_2O_2-Lsgg. war die Zers-gschw. der Fermentkonz. proportional; in starken Lsgg. wich das Verhalten von diesem einfachen Gesetze ab. Ähnliches hatte auch Bredig[1] bei der Pt-Katalyse des H_2O_2 gefunden, doch gelang es nicht eine quantitative Erklärung für diese Erscheinung zu finden. Der Temp-koeffizient für die Rks-gschw. ergab den auffallend niedrigen Wert von 1,5 für 10°. Verd. Säuren und NaOH riefen eine sehr starke Verzögerung der Rk. hervor, ohne daß das Enzym dadurch dauernd beschädigt wurde; ähnlich, aber schwächer wirkten KCl, $KClO_3$, KNO_3. Auch Gifte wie HCN und $C_6H_5NH_2$ hoben nur vorübergehend die katalytische Kraft der Hämase auf, doch wirkte letzteres auf Pt viel giftiger als auf diese. Vf. kommt, besonders durch Vergleich mit der Pt-Katalyse des H_2O_2, zu dem Schluß, daß zwischen der Wirkung von Enzymen und anorganischen Katalysatoren kein wesentlicher Unterschied besteht. Dasselbe Enzym wurde auch von J. Ville und J. Moitesser dargestellt[2].

Sidney W. Cole[3] fand, daß Neutralsalze mit Ausnahme von NH_4-Salzen die Inversion des Rohrzuckers durch Invertin hemmen, dagegen beschleunigen sie die Ptyalinwirkung auf Stärke. Der Vf. nimmt an, daß die Anionen immer eine beschleunigende, die Kationen eine verzögernde Wirkung ausüben; im ersten Falle überwiegt daher der Einfluß der Kationen, im letzten der der Anionen (? Ref.). Jedenfalls werden durch die Elektrolyte die Fermente und nicht die zu zersetzenden Stoffe beeinflußt.

Auch A. J. J. Vandevelde[4] hat die Wirkung nicht giftiger Salze auf einen fermentativen Vorgang, nämlich die Zuckergärung durch Hefe untersucht. Während die Gesamtmenge des entw. CO_2 (d. h. das Gleichgewicht) durch diese Zusätze nicht verändert wird, wird die Gärungsgeschwindigkeit (die inkorrekterweise als Gärungsmenge bezeichnet wird) im allgemeinen verzögert; eine quantitative Beziehung zwischen dieser Hemmung und dem osmotischen Druck der Zusätze konnte jedoch nicht aufgestellt werden.

Einen weiteren Beweis für die rein katalytische Wirksamkeit der Fermente gibt A. Croft Hill. Derselbe hatte schon früher als

1) Anorganische Fermente.

2) Bull. soc. chim. (3) **29**. 978.

3) J. of Physiologie **30**. 281.

4) Bull. acad. Belg. **16**. 374 (1902); Handelingen van het 7. Vlaamsch Natuur u. Geneeskundij Congres, Gent, Sept. 1903.

erster gefunden[1], daß Fermente, z. B. Maltase, den Gleichgewichtszustand nicht verändern und daher auch die der Spaltung umgekehrte Rk. beschleunigen. Neuerdings gelangt er auf synthetischem fermentativen Wege von der Glukose zu einer neuen Biose, der er den Namen Revertose gegeben hat[2].

Daß auch die Fettspaltung durch Pankreas ein umkehrbarer Vorgang ist, hat Henri Pattevin durch die Bildung des Ölsäure-Glycerinesters durch Pankreassaft gezeigt[3].

Schließlich möge noch eine sehr interessante Beobachtung von Viktor Henri und André Meyer[4] erwähnt werden. Die genannten Forscher fanden, daß eine Anzahl von Fermenten, nämlich Invertin, Emulsin, Labferment und Pankreassaft durch Bestrahlung mit Radiumstrahlen eines Curieschen Präparates allmählich in ihrer katalytischen Wirksamkeit nachließen und schließlich dieselbe ganz verloren. Die Bestrahlung muß hierzu jedoch meistens mehrere Tage lang fortgesetzt werden.

Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes.

Die Statik und Dynamik der gasförmigen Systeme ist in letzter Zeit besonders durch die Arbeiten von M. Bodenstein[5] gefördert worden. Die im Jahre 1899 publizierten Untersuchungen hatten u. a. den Zweck, die zumeist von franz. Forschern aufgestellten Behauptungen über die sog. „falschen Gleichgewichte" bei gewissen chemischen Rkk. zu widerlegen. Die in den letzten Jahren von Bodenstein und anderen Forschern ausgeführten Untersuchungen beschäftigen sich meistens mit Gasrkk., die vorwiegend oder ausschließlich unter dem Einfluß von Katalysatoren zustande kommen, weshalb es nicht immer leicht ist, die in diesem Buche getrennt zu besprechenden Gebiete „Katalyse" sowie „Gleichgewicht und Rk-gschw." scharf zu sondern.

In einer Reihe von Arbeiten sind Versuche gemacht worden, die im Hochofen verlaufenden, komplizierten Vorgänge an der Hand der chemischen Statik und Dynamik zu erforschen. Um zunächst übersichtliche Resultate zu erlangen, mußten zuerst gewissermaßen „Modellrkk." studiert werden, d. h. möglichst einfach verlaufende Prozesse mit möglichst reinen Substanzen. Wenn sich auch damit der Gesamtvorgang im Hochofen noch nicht übersehen läßt, so sind

1) Proc. Chem. Soc. **17**. 184 (1901). 2) Ib. **19**. 99. 3) C. r. **136**. 1152.
4) C. r. de la société des biologe **56**. 230.
5) Z. physik. Chem. **29**. 147, 295, 315, 429; **30**. 113.

doch diese Untersuchungen als Vorversuche auch für den Hüttenmann von großer Bedeutung.

Außer dem eigentlichen Reduktionsvorgang:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightleftarrows 2Fe + 3CO_2,$$

der bekanntlich zu einem Gleichgewichtszustande, dem sog. „Hochofengleichgewicht“ führt, spielen sich im Ofen teils bei normalem, teils fehlerhaftem Betrieb noch andere Rkk. ab; so können in Betracht kommen:

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

$$CO_2 + C = 2CO \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

ferner: $$Fe + CO = FeO + C \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Letztere Gleichung stellt im wesentlichen den bekannten Vorgang des „Hängens“ im Hochofen dar. Mit der Untersuchung der letzteren Prozesse beschäftigt sich die Arbeit von E. Baur und A. Glaessner[1]: „Gleichgewicht der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure“. Zur Ausführung der Messungen wurde ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr benutzt, welches elektrisch geheizt wurde und durch ein Glasrohr mit einer Hg-Bürette in Verb. stand. Die festen Substanzen FeO, Fe_3O_4 befanden sich an der erhitzten Stelle in einem Porzellanschiffchen. Die Temp-bestimmung geschah mittels Thermoelementes. Der App. wurde zuerst luftleer gepumpt, sodann mit den Gasen CO und CO_2 gefüllt und mit der Hg-Bürette verbunden. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde der Gehalt des Gases an CO und CO_2 ermittelt.

Trägt man den Gehalt des Gases an CO als Ordinate und die Temp. als Abszisse auf, so erhält man eine Übersicht über die Gleichgewichtsänderungen mit der Temp. Die Kurve des Gleichgewichts (3) hat bei 490° ein Maximum, hier ist also Fe_3O_4 am schwersten reduzierbar, indem bei dieser Temp. im Gasgemisch mindestens ein Verhältnis von $CO : CO_2 = 47 : 53$ bestehen muß. Die Kurve der Rk. (1) hat bei 680° ein Minimum; bei dieser Temp. findet also die Reduktion des FeO zu Fe am leichtesten statt und zwar bei einem Gehalt von 59% CO.

In das Diagramm wird schließlich noch die Kurve des Gleichgewichts (2) nach Boudouard[2] aufgenommen (gestrichelt gezeichnet). Aus den Schnittpunkten mit der Fe-, FeO- und der FeO-, Fe_3O_4-Kurve läßt sich entnehmen, daß bei Atmosphärendruck CO, CO_2, FeO und Fe_3O_4 mit C bei 647°, Fe, FeO, CO und CO_2 mit C bei

1) Z. physik. Chem. **43**. 354. 2) Bull. soc. chim. (3) **23**. 137.

685° nebeneinander bestehen können; unterhalb 647° ist C mit Fe_3O_4, von hier bis 685° mit FeO, darüber mit Fe verträglich. Aus dem Diagramm ist nun ohne weiteres verständlich, was geschieht, wenn bei einer anderen Temp. C neben Fe oder einem seiner Oxyde zugegen ist.

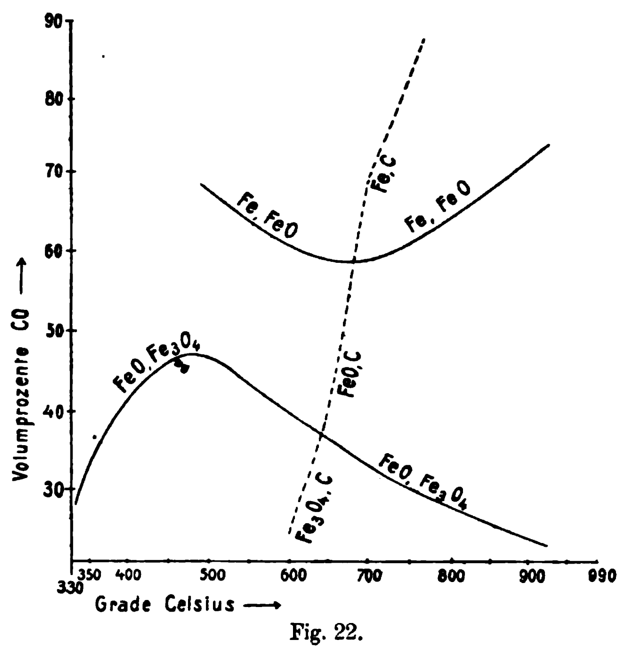


Fig. 22.

Für die Hochofen-Vorgänge ist wichtig, daß die Reduktion von Fe_3O_4 und FeO in versch. Zonen vor sich gehen muß, die einen versch. Gehalt an CO aufweisen. Kommt unterhalb 647° ein CO-reiches Gas mit Fe in Berührung, so kann die Rk. (4), d. h. C-Absch. stattfinden, oberhalb 685° ist dies nicht mehr möglich, da hier der C wieder verschwindet; dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß das durch C-Absch. bewirkte „Hängen“ nur bei niederer Temp. stattfindet, bei höherer beseitigt werden kann. Schließlich ist ersichtlich, daß die direkte Reduktion des FeO durch C erst unterhalb 700° stattfinden kann. Außerdem kann aus dem Verlauf der Kurven eine Anleitung entnommen werden, um aus Fe_3O_4 Fe oder FeO darzustellen.

Die gegebenen Regeln lassen sich jedoch auf die Hochofenverhältnisse nicht ohne weiteres anwenden, da die Temp. im Hochofen teilweise höher und auf gewisse hier vorkommende Verunreinigungen, wie Si, P, N, sowie auf eine Bildung von Fe-Carbid bei höherer Temp. nicht Rücksicht genommen ist. Schließlich wird die Bildungswärme des Fe_3O_4 bei 490° und konst. Druck zu 267380 cal und die des FeO bei 680 zu 67350 cal berechnet.

Der Arbeit von R. Schenck und J. Zimmermann[1] Über die Spaltung des Kohlenoxyds und das Hochofengleich-

1) Ber. chem. Ges. **36**. 1231.

gewicht liegt die Untersuchung der reversiblen Rk. $2CO \rightleftarrows C + CO_2$ zugrunde. Da die Zers. unter Entbindung von Wärme und zwar von 39000 g-cal verläuft, muß das Gleichgewicht durch Temp-erhöhung im Sinne des unteren Pfeils verschoben werden, was die Erfahrung bestätigte. Die Vff. stellten sich die Aufgabe, die Rk-gschw. der CO-Spaltung bei versch. Tempp. unter dem Einfluß von Katalysatoren zu messen. Als letztere sind die Metalle Co, Ni und besonders Fe, nicht aber, wie Boudouard gefunden zu haben glaubt, deren Oxyde wirksam. Der Fortgang der Rk. wurde durch die Druckänderung ermittelt. Bezüglich der Rk-ordnung wurde gefunden, daß der Vorgang bei Ggw. von Co und Ni bei 445° bimol., bei niederer Temp. dagegen monomol. verläuft, woraus der Schluß gezogen wird, daß sich der Prozeß in zwei Stufen abspielt:

$$CO = C + O : \text{Dissoziation} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

$$CO + O = CO_2 : \text{Oxydation} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

Verläuft Vorgang (2), was wahrscheinlich ist, mit großer Gschw., welche die Diss-gschw. übertrifft, so ist die Rk. monomol. Steigt bei höherer Temp. die Gschw. des Diss-vorganges verhältnismäßig mehr als die der Oxydation, so können beide zeitlich zusammenfallen und wir erhalten den Eindruck einer bimol. gekoppelten Rk.

Im Gegensatz zu Boudouard fanden die Vff., daß die Rk. nicht bis zum völligen Verbrauch des CO vor sich geht, sondern daß sich zwischen den beiden Gasen und festem C ein Gleichgewicht einstellt. Einen anderen Rk-verlauf bewirkt Fe, was schon äußerlich daran bemerkbar, daß die Druckänderung überhaupt nicht aufhört, solange noch Gas zugegen ist. Die Endprodukte der Rk. sind C und Fe_2O_3, während der Rk. ist neben CO stets CO_2 zugegen. Die Rk. scheint daher in folgenden beiden Phasen zu verlaufen:

Ist die Menge des vorhandenen Eisens groß zu der des reagierenden Monoxyds, so wird sich zuerst wie bei Ni die Rk.

$$2CO = C + CO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

abspielen, wobei Fe nur als Katalysator wirkt; ist ein bestimmtes Verhältnis $CO : CO_2$ erreicht, so wird CO_2 in den Stand gesetzt, Fe zu oxydieren, nach der schon S. 81 gegebenen Gleichung:

$$2Fe + 3CO_2 = Fe_2O_3 + 3CO \quad . \; . \; . \; . \; (2)$$

Das nach (2) erzeugte CO wird nach (1) wieder katalytisch zerlegt und dieses Spiel geht weiter bis zum völligen Verbrauch der Gase.

Für (1) gilt die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{p_0}{2p - p_0},$$

falls die Rk. monomol., und:

$$k = \frac{2}{t} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0(2p - p_0)},$$

falls sie bimol. verläuft; p_0: Anfangsdruck des CO, p : Druck des Gasgemisches zur Zeit t. Für (2) gilt:

$$\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = \eta = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}.$$

Ist P der Gesamtdruck, so ist:

$$P = p_{CO} \cdot \frac{\eta + 1}{\eta} \text{ und } -\frac{dP}{dt} = K \cdot P^n = k\left(\frac{\eta}{\eta + 1} \cdot P\right)^n,$$

$$\text{folglich: } K = k\left(\frac{\eta}{\eta + 1}\right)^n.$$

Da die K-Werte sich aus den Gleichungen

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P_t} \text{ für } n = 1 \text{ oder: } K = \frac{1}{t} \cdot \frac{P_0 - P}{P_0 P} \text{ für } n = 2$$

ergeben, so wird das interessante Resultat gewonnen, daß durch Beobachtung des Rk-verlaufes nicht nur n, die Ordnung der Rk., sondern auch das Gleichgewicht zwischen CO und CO_2 bei Ggw. von Fe und seinen Oxyden, d. h. das Hochofengleichgewicht, ermittelt werden kann.

Mit Fe als Katalysator ist die Rk. bei 445° noch monomol., bei 508° bimol. Aus den η-Werten ergibt sich die Zus. der Gase im Gleichgewichtszustande:

bei 445° zu; 52,8% CO und 47,2% CO_2,
„ 508° „ 47,1% CO „ 52,9% CO_2.

η nimmt daher nur wenig mit der Temp. ab, was mit Le Chateliers Befund übereinstimmt, daß die Rk.: $2Fe + 3CO_2 = Fe_2O_2 + 3CO$ nur eine kleine Wärmetönung besitzt.

Aus dem Vorhergehenden lassen sich auch die Bedingungen angeben, unter denen die Rk. bei Fe eine rein katalytische wie bei Ni sein wird. Das Gleichgewicht CO, CO_2, Fe, Fe_2O_3 ist von der Temp. nur wenig, das Gleichgewicht C, CO, CO_2 hingegen beträchtlich von dieser abhängig. Bei den untersuchten Tempp. war $\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_C$ stets kleiner als $\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{Fe,\ Fe_2O_3}$. Steigert man die Temp., so wächst $\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_C$ bedeutend und es wird ein Punkt erreicht werden, wo der Wert dieses Verhältnisses größer wird als der von $\left(\frac{CO}{OC_2}\right)_{Fe,\ Fe_3O_4}$, dann genügt der CO_2-Partialdruck nicht mehr, um das Eisen zu

oxydieren, die Rk. wird dann ohne Oxydation, d. h. wie bei Ni verlaufen.

Über ähnliche Versuche berichten A. Smits und L. K. Wolf[1] in ihrer Abhandlung Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds. Der angewendete App. besaß Ähnlichkeit mit dem von van't Hoff bei seinen Versuchen über die Wasserbildung benutzten. Als Katalysator diente wie bei den vorigen Versuchen fein verteiltès Ni, welches in Bimsstein eingebettet war. Bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, daß die Aktivität des Katalysators nach mehrmaligem Gebrauch merklich zurückging. Mit zunehmendem Gehalt an C, welcher durch die Rk. entstanden war, wurde jene Abnahme der Aktivität immer geringer, um schließlich konst. zu werden. Zur Präparierung des Katalysators wurde deshalb die Reduktion des Ni-Salzes ($NiCO_3$) bei 445° mit CO vorgenommen, wodurch schon zu Anfang eine dicke C-Schicht vorhanden und ein konst. wirkender Katalysator gewonnen war. Die bei den Tempp. 256°, 310°, 340° und 445° vorgenommene Messung der Rk-ordnung ergab, daß die Zers. monomol. verläuft. Den Rk-mechanismus stellen sich Vff. ebenso wie Schenck und Zimmermann vor:

$$CO = C + O\text{: mit meßbarer Gschw. . . . (1)}$$

$$CO + O = CO_2\text{: mit unmeßbarer großer Gschw. . (2)}$$

Daß Schenck und Zimmermann die Rk-ordnung mit der Temp. variabel fanden, erklären die Vff. damit, daß jene Forscher mit einem Katalysator von zurückgehender Aktivität gearbeitet haben. Bei 445° ist die Rk. merklich umkehrbar, doch konnte die Gleichgewichtskonst. nicht berechnet werden, da sich das Gleichgewicht sehr stark auf die Seite $C + CO_2$ hinneigt.

Wassergas besitzt nicht nur zur Erzeugung mechanischer Energie im Gasmotor, sondern auch als Ersatz resp. Zusatzmittel für Leuchtgas sowie zur Erzeugung hoher Temp. Bedeutung, weshalb ein näheres Eingehen auf die Theorie des Wassergasprozesses wünschenswert erscheint. Dieses ist von O. Hahn in seiner Arbeit „Beiträge zur Dynamik des Wassergases“[2] geschehen. Von den zur Erzeugung des Wassergases in Betracht kommenden Rkk.:

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad . \ . \ (1) \qquad CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad . \ (3)$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 \quad . \ (2) \qquad CO_2 + C = 2CO \quad . \ . \ . \ (4)$$

die sich vermutlich sämtlich im Generator abspielen, hat der Vf. die Rk. (3) genauer untersucht. Die Arbeiten über Wassergas reichen bis auf Clément und Disormes[3] (1801) zurück. In neuerer Zeit

1) Z. physik. Chem. 45. 199.
2) Ib. 44. 513.
3) Gilberts Ann. 9. 423.

hat sich Boudouard mit der Rk. (3) beschäftigt, indem er den Prozeß der Vereinigung der Gase bei relativ niederer Temp. durch Anwendung von Platin als Kontaktsubstanz beschleunigte. Boudouards Resultate sind jedoch mit einigen prinzipiellen Fehlern behaftet.

Vf. hat diese Rk. wie Boudouard bei Anwesenheit von Platin als Kontaktsubstanz untersucht. Das Gasgemisch wurde in verhältnismäßig raschem Strome durch das Rk-gefäß geleitet und die Einstellung des Gleichgewichts durch Anwendung großer Katalysatormengen beschleunigt. Daß unter diesen Versuchsbedingungen wirklich Gleichgewicht erzielt worden war, wurde daraus geschlossen, daß 1. bei versch. Durchleitungsgschw. keine Änderung des Rk-gemisches mehr eintrat, 2. sowohl von der Seite $CO_2 + H_2 \rightarrow$ als auch von der Seite $CO + H_2O \rightarrow$ dasselbe Gleichgewicht erreicht wurde.

Als Rk-gefäße dienten Röhren von Porzellan oder Quarz, die im elektrischen Widerstandsofen erhitzt wurden. Da die Spannung stark variierte, wurde für diesen Zweck ein besonderer Spannungsregulator konstruiert. Derselbe bestand im wesentlichen aus einem Spannungsmesser, dessen Meßbereich beiderseits durch Kontakte eng begrenzt ist und welcher Anfang und Ende sowie den Sinn der Regulierung bestimmte, sowie einem Motor, der in geeigneter Weise die Kurbel eines Rheostaten bewegt. Beide Teile sind durch ein Relais verbunden, welches den Motor einschaltet.

Die Quarzgefäße bewährten sich bis zu 1100°, bei dieser Temp. beginnt Entglasung, welche auf Tridymitbildung beruht. Zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes wurden bei 896° Versuche mit einem CO_2-H_2-Gemisch angestellt, wobei der anfängliche CO_2-Gehalt von 10—70 % variiert wurde. Die Konstt. wichen nur um etwa 1 % voneinander ab. Die Abhängigkeit der nach der Formel:

$$K = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}$$

berechneten Gleichgewichtskonstt. von der Temp. ergab folgendes Bild:

T:	686	786	886	986	1005	1086	1205	1405 °C.
K:	0,534	0,840	1,197	1,571	1,62	1,96	2,12	2,49

Die K-Werte lassen sich bis 1100° nach der Formel:

$$\log K = -\frac{2232}{T} - 0{,}08463 \log T - 0{,}0002203\, T + 2{,}5084$$

berechnen, oberhalb 1100° wächst die Gleichgewichtskonst. langsamer, als nach der Formel zu erwarten ist, vielleicht infolge von Diss. des CO_2. Eine ähnliche Formel hatte Luggin[1] aus Versuchen von Horstmann[2] berechnet.

1) J. Gasbel. **41**. 712. 2) Lieb. Ann. **190**. 228.

Auch die Untersuchung von H. Kühl: Beiträge zur Kinetik des Kohlenoxydknallgases[1] streift noch in gewisser Weise die auf das Hochofenproblem sich beziehenden Untersuchungen. Es werden in derselben interessante Einzelheiten über die Art der Vereinung des CO mit O mitgeteilt. Bekanntlich ist durch die Untersuchungen Bakers[2] bewiesen, daß gewisse Gasrkk. nur unter dem Einfluß kleiner Mengen H_2O-Dampf mit meßbarer Gschw. verlaufen, so die Oxydation des P und NO in O, ferner die Rk. zwischen NH_3 und HCl. Wie speziell Dixon[3] beobachtete, ist die Mischung von CO und O, das Kohlenoxydknallgas, in vollkommen trockenem Zustande durch den elektischen Funken nicht oder nur schwer zur Verpuffung zu bringen, während das feuchte Gemisch sehr leicht explodiert. An diese Versuche knüpfte Vf. an und studierte die Dynamik des Vorganges: $CO + O = CO_2$ bei Ggw. wechselnder Mengen Wasserdampf. Die Rk. geht erst bei Tempp. über 550° vor sich. Als Thermostat für diese Temp. diente ein nach Bodensteins[4] Angaben durch einen Perrotofen geheiztes, in einem gußeisernen Topf befindliches Bleibad. Die Regulierung erfolgte ebenfalls nach Bodensteins Angaben dadurch, daß die Versch-heit in der Ausdehnung eines Porzellanstabes gegenüber der eisernen Topfwand (durch Übertragung mittels eines Hebels) für die Regulierung der Gaszufuhr verwendet wurde. Die Gase wurden in einem glasierten Porzellanrohr ohne Anwendung einer Kontaktsubstanz erhitzt und der Fortgang der Rk. durch die Druckänderung ermittelt. Von den vielen Beobachtungen seien folgende mitgeteilt: Die Anfangsgschw. der Rk. ist in hohem Maße unabhängig von der Konz. des O; die Anfangsgschw. ist ungefähr der ersten Potenz der CO-Konz. proportional, während sie theoretisch der zweiten Potenz proportional sein sollte: $2CO + O_2 = 2CO_2$. Die Anfangsgschw. wächst mit zunehmender H_2O-Dampfkonz., jedoch scheinbar regellos; außerdem wird sie erhöht durch vorheriges Evakuieren der Gefäße, und zwar um so mehr, je länger die Gefäße im Vakuum gestanden haben. Höchst merkwürdig erscheint ferner das Resultat, daß die Gschw. abhängig sein soll von der Reihenfolge, in der die Gase in das Gefäß gebracht werden. Bei anfänglicher Ggw. von CO_2 tritt Verzögerung der Anfangsgschw. ein, die von der Konz. des CO_2 abhängig ist. Die nach einer Rk. dritter Ordnung berechneten Koeffizienten zeigen im großen und ganzen eine um so bessere Konstanz, je kleiner die H_2O-Dampf-

1) Z. physik. Chem. **44**. 385.
2) Proc. Chem. Soc. **16**. 88.
3) J. Chem. Soc. **49**. 94, 384.
4) Z. physik. Chem. **30**.

konz. und je größer die anfängliche CO_2-Konz. ist. Dieses Resultat ist aber bedeutungslos, da die Grundbedingung, daß der Koeffizient bei wechselnden Anfangskonzz. den gleichen Wert beibehalten muß, mit Ausnahme weniger Versuche nicht erfüllt ist. Es wurde deshalb eine Formel aufgestellt unter der Annahme, daß die Rk. trimol. verläuft und die Rk-gschw. der Konz. des CO_2 umgekehrt proportional ist (Verzögerung durch CO_2), sowie unter Einführung eines weiteren empirischen Faktors, der jedoch keiner einfachen Deutung auf Grund der Versuchsbedingungen fähig war.

Die konstatierten Abweichungen sind höchst wahrscheinlich auf katalytische Einflüsse der Gefäßwände zurückzuführen. Versuche, den Einfluß des Wassers mit Hilfe von Zwischenrkk. nach Dixon[1] und L. Meyer[2]:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

oder nach M. Traube[3]:

$$CO + H_2O + O_2 = CO_2 + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + CO = CO_2 + H_2O$$

in der Formel zum Ausdruck zu bringen, führten zu keinem Resultate. Wenn auch eine Deutung der häufig beobachteten Anomalien nicht gelungen ist, so hat doch die Arbeit eine Fülle von Einzelbeobachtungen gefördert, auf Grund deren eine Fortsetzung der Untersuchung von Nutzen erscheint.

Über die Rk-fähigkeit des CO-O-Gemisches hat ferner A. F. Girvan[4] in seiner Arbeit Die Vereinigung des Kohlenoxyds und Sauerstoffs und die Trocknung von Gasen durch Abkühlung Versuche angestellt. Es wurde festgestellt, daß die Trocknung des Gasgemisches durch Abkühlung in manchen Fällen genügt, um die Explosion mittels des elektrischen Funkens zu verhindern; jedenfalls scheint durch diese Art der Trocknung stets eine Erschwerung der Rk. stattzufinden. Es scheint, daß die Explosion ausbleibt, wenn weniger als 1 Mol H_2O auf 24000 Mol Gas zugegen ist.

Über die Reduktion von Metalloxyden und Halogeniden liegen einige Untersuchungen von vorwiegend rein wissenschaftlichem Interesse vor. So hat Ferd. Glaser[5] Über Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom gearbeitet. Die Reduktion eines Metalloxyds nach der Gleichung: $Me_nO_m + mH_2 = mH_2O + nMe$ wird

1) J. chem. Soc. **49**. 94, 384.
2) Ber. chem. Ges. **19**. 1099.
3) Ib. **18**. 1890.
4) Chem. N. **88**. 287.
5) Z. anorgan. Chem. **36**. 1.

eintreten, wenn die freie Energie der H_2O-Bildung diejenige der Bildung des Metalloxyds übertrifft. Da bei gewöhnlicher Temp. die Diss-spannungen der Metalloxyde äußerst klein sind, so wird erst bei höherer Temp. die Reduktionsgschw. einen praktisch meßbaren Wert erreichen. Vf. hat nun auf Anregung von Nernst untersucht, bei welchen Tempp. die obige Rk. gerade beginnt. Über derartige Reduktionspunkte haben früher W. Müller[1] und Wright und Luff[2] gearbeitet. Zum Erhitzen der Oxyde bediente sich Glaser eines kleinen elektrischen Widerstandsofens, welcher aus einem mit Pt-Draht umwickelten Magnesiarohre bestand. Diese Vorrichtung befand sich in einem Glasrohr, durch welches in geeigneter Weise getrockneter und O-freier H geleitet wurde. Die Temp-messung geschah durch Thermoelemente. Der Nachweis der beginnenden Reduktion geschah in origineller Weise dadurch, daß in den Weg des aus dem Ofen entweichenden H mit wasserfreiem, blauen $CoCl_2$ bestrichene Glasstäbchen gebracht wurden; betrug die H_2O-Menge mehr als ca. 0,1 mg, so färbte sich das $CoCl_2$ durch H_2O-Aufnahme violett.

Die Reduktionstempp. der versch. Metalloxyde sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Ag	Ag_2O 34°	Ag_4O 63°		
Cu	CuO 150 (199°)			
Hg	HgO gelb 75° rot 140°			
Pb	PbO_2 189°	PbO 211°	Pb_2O 235°	
Cd	CdO 282°			
Ni	Ni_2O_3 188°	Ni_3O_4 198°	NiO 230°	Ni_2O 339°
Co	Co_2O_3 182°	Co_3O_4 207°	CoO 228°	
Fe	F_2O_3 287°	Fe_3O_4 305°	FeO ca. 370°	
Mn	MnO_2 185°	Mn_2O_3 230°	Mn_3O_4 296°	MnO ca. 1300°
Zn	ZnO 454°			

Je höher die Oxydationsstufe des Metalls, desto niedriger ist die Reduktionstemp. Die EMK der Metalle gegen ihre Oxydlsg. gibt ein gewisses Maß für die Reduzierbarkeit der Oxyde durch H. Da die Reduktionstempp. bei versch. Oxyden häufig ziemlich weit voneinander liegen, kann man das Reduktionsverfahren zur analytischen

1) Pogg. Ann. **136**. 51. 2) J. Chem. Soc. **33**. 1, 504.

Bestimmung einzelner Metalloxyde nebeneinander benutzen; dies gelang befriedigend bei folgenden Paaren: CuO — ZnO, CuO — Fe_2O_3, CuO — NiO, CuO — Ag_2O.

Über ähnliche Untersuchungen berichten J. W. Fay und A. F. Seeker[1] in ihrer Abhandlung: Reduzierbarkeit einiger Metalloxyde durch Wasserstoff und Kohlenoxyd. Nach den Vff. ist CO ein schneller und energischer wirkendes Reduktionsmittel als H. Entgegen den Angaben der Literatur werden Silber- und Goldoxyd durch H schon unter 0°, durch CO bei noch niederer Temp. oxydiert. Vff. finden folgende Minimaltempp. der Reduktion:

	Hg_2O	HgO_{gelb}	HgO_{rot}	Ag_2O	Au_2O_3
H :	80°	50°	115°	—	—
CO:	0°	0°	95°	⟨0°	⟨0°

Aus der Differenz der Reduktionstemp. des roten und gelben HgO leiten die Vff. einen Beweis für die Versch-heit der beiden Oxyde ab, während es sich tatsächlich wohl nur um eine Versch-heit in der Reduktionsgschw. handeln wird, die von der Korngröße des gelben und roten Oxyds abhängig ist.

Auffällig ist weiter der große Unterschied zwischen den Versuchen Glasers und der Vff. hinsichtlich der Reduktion des Ag_2O. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, scheint es bei derartigen Untersuchungen unerläßlich, die Geschichte der Darst. des Metalloxyds, die Temp. der Fällung des Metallsalzes durch OH′, die Art des Auswaschens, Trocknens des Oxyds usw. im Detail anzugeben.

A. Jouniaux[2] hat in seiner Arbeit Über die Reduktion einiger Metallhaloide durch Wasserstoff den Einfluß des Druckes auf die umkehrbare Rk.:

$$2\,Me_nX_m + m\,H_2 \rightleftarrows 2\,n\,Me + 2\,m\,HX$$

(wo X = Cl, Br, J) angestellt. Da die Reduktion mit Vol-vermehrung verbunden ist — aus mH_2 entstehen 2mHX — so muß durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in der Richtung des unteren Pfeils verschoben werden, und zwar ist die Menge des gebildeten HX um so größer, je niedriger der anfängliche Druck des H ist. Die Reduktion des AgCl bei 540° und 640° sowie bei 60, 160, 260 und 380 mm Hg ergaben Zahlen, die mit den thermodynamisch berechneten gut übereinstimmten; die Versuche mit AgBr bei 600°, 655° und 705° sowie 760 und 380 mm Hg stimmten weniger gut; vielleicht geht die Reduktion hier nicht im Sinne obiger Formel, sondern unter

1) J. Am. Chem. Soc. **25**. 641. 2) C. r. **136**. 1003.

teilweiser Bildung eines Subhaloids vor sich. $PbCl_2$ und $PbBr_2$ werden wenig, AgJ bei 448—700° nicht reduziert.

Abnorme Diss-erscheinungen haben W. Muthmann und E. Baur[1] bei ihren Versuchen über die Dissoziation des Lanthan- und Cerwasserstoffs beobachtet. Genannte Stoffe, welche annähernd eine den Formeln LaH_3 und CeH_3 entsprechende Zus. haben, bilden sich aus den Elementen beim Erhitzen auf höhere Tempp., besitzen jedoch schon bei niederer Temp. einen meßbaren K-Diss-druck. Diese Stoffe zeigen nun nicht wie die Hydrüre des K einen nur von der Temp. abhängigen Diss-druck[2], sondern die Zers. schreitet bei einer bestimmten Temp. kontinuierlich mit der Zeit fort. Offenbar wird also die Zers. noch von anderen Ursachen beeinflußt, die z. T. vielleicht in einer eigenartigen Veränderung der Mol-struktur der Hydrüre bestehen, welche mit der Zeit so langsam fortschreitet, daß ein Gleichgewicht nicht beobachtet werden kann. Durch die Beobachtungen ist es auch ausgeschlossen, daß die Hydrüre einfach Lsgg. von H in Metall sein können.

Rkk. in inhomogenen Systemen besitzen schon mit Rücksicht auf den Umstand für die Elektrochemie ein Interesse, als die an der Anode unter geeigneten Bedingungen vor sich gehende Rk.: Metall → Metallion in dieses Gebiet gehört.

Für die Kinetik des einfachsten Vorganges dieser Art, nämlich die physikalische Auflösung fester Körper, bedeutet die Studie von A. A. Noyes und W. R. Whitney[3] einen bedeutenden Fortschritt; in derselben wird der Beweis geliefert, daß die A.-G.[4] eines festen Stoffes in jedem Augenblick der Differenz zwischen der Konz. der gesättigten Lsg. C und der zur Zeit t herrschenden Konz. c proportional ist, falls die Temp. konst. gehalten wird: $dx = A \cdot (C - c) \cdot dt$, woraus sich für die Konst. der A.-G. das logarithmische Gesetz: $A \cdot t = \ln C - \ln (C - c)$ ergibt. Nach Noyes und Withney ist nämlich an der Trennungsfläche zwischen festem Körper und Lsg. stets eine dünne Schicht gesättigter Lsg. vorhanden. Die A.-G. ist hiernach durch die Gschw. bestimmt, mit welcher der Stoff aus dieser Schicht in den übrigen durch Rühren homogen gehaltenen Teil der Lsg. hineindiffundiert. Auch die Rührgschw. ist nach den genannten Vff. von Einfluß auf die A.-G., da durch Rühren die Dicke der am festen Körper adhärierenden Schicht und damit auch der Diffusions-

1) Ann. Chem. **235**. 281.
2) Troost und Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) **2**. 273.
3) Z. physik. Chem. **23**. 689. 4) Auflösungsgeschwindigkeit.

weg kleiner wird. Das logarithmische Gesetz fanden Noyes und Whitney an Benzoesäure und Bleichlorid im geschmolzenen Zustande erfüllt. Weitere Bestätigungen an anderen Stoffen (aromatischen Säuren, Acetanilid, Gips) erbrachten L. Bruner und St. Tolloczko[1], wobei auf die Größe der Oberfläche Rücksicht genommen wurde. L. Bruner und St. Tolloczko nehmen an, daß das Gebiet, wo die Konvektion in die Lsg. beginnt, sich bis an die gesättigte, adhärierende Schicht dehnt. Nach dieser Ansicht sollte die A.-G. vom Vol. unabhängig sein, was ihre Versuche zu bestätigen schienen, und die Konst. der A.-G. mit der Diffusionskonst. identisch sein. Gegen diese Ansicht wendet sich K. Drucker[2]; nach ihm muß die durch kapillare Kräfte adhärierende Schicht dort, wo die Konvektion beginnt, nicht die Konz. der Sättigung, sondern die der jeweiligen Lsg. besitzen, und der Konz-abfall schon in der adhärierenden Schicht geschehen. Hiernach muß die A.-G. vom Vol. abhängig sein, was durch Versuche mit Benzoesäure bestätigt wurde.

In einer neueren Arbeit: Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper III bestätigen L. Bruner und St. Tolloczko[3] die Druckersche Auffassung. Es wurde speziell der Einfluß der Rührgschw. der Wassermenge sowie des Lsg-Vol. auf die A.-G. studiert. Da die frühere experimentelle Anordnung keine große Rührgschw. zuließ, haben die Vff. zwei neue Appp. verwendet. Der erste besteht aus einer Zentrifuge, auf welcher ein großer $4^1/_2$ l fassender Erlenmeyer montiert ist. Die zu lösende Substanz wird in Form zweier in Zinkkästen befindlicher 15 cm voneinander abstehender Platten verwendet, und zwar stehen letztere fest, während die Wassermenge um sie rotiert (ca. 950 Umdrehungen). Die zweite Anordnung besteht aus einem Zylinder von 500 ccm, auf den zur Verdoppelung des Vol. ein zweiter und gleicher aufgeschraubt werden kann. Das Wasser wird durch einen Schraubenrührer bewegt (Umdrehungszahl 2200). Die Versuche ergaben, daß die A.-G. von Alabaster und Marienglas der Drehungsgschw. des Rührers annähernd proportional ist, und zwar trifft dies für App. 2 besser zu als für 1. Eine maximale A.-G. ist praktisch anscheinend nicht erreichbar. Mit Hilfe der Anordnung 2 konnte weiter konstatiert werden, daß falls die Versuchsbedingungen keine andere als nur eine Vol-änderung erfahren, die A.-G. dem Vol. direkt proportional ist. Für das Verhältnis der Vol. = 2 wurde das Verhältnis der Konst. der A.-G. = k bei der

1) Z. physik. Chem. **35**. 283. 2) Ib. **36**. 693.
3) Z. anorgan. Chem. **35**. 23; vgl. ib. **28**. 314.

Tourenzahl:	550	1010	2230	zu
$k = \frac{A_{1000\,L}}{A_{500\,L}}$:	2,4	2,3	1,92	gefunden.

Frühere Versuche an Marienglas sowie neuere an Gips zeigten, daß eine glatte Oberfläche die A.-G. verzögert. Für $CaSO_4$ berechnen sie die Dicke der adhärierenden Schicht für die größte erreichte Gschw. zu 5μ. Es wird der Vorschlag gemacht, die A.-G. nach folgender Differentialgleichung zu definieren:

$$dx = D_n v \cdot C_1 \, dt,$$

wo D_n die Konst. der A.-G., v das Vol. und C_1 die Sättigungskonz. ist. Die A.-G. ist die von der Oberflächeneinheit (cm^2) in der Stunde gelöste Menge, wenn diese Oberfläche vom Strome eines reinen Lsg-mittels mit beliebiger, aber unveränderter Gschw. umspült wird.

Die neue von Nernst gegebene und von E. Brunner[1] geprüfte Theorie der Auflösung, die auch die „chemische Auflsg." in vielen Fällen auf einen Diffusionsvorgang zurückzuführen gestattet, wird später gegeben werden.

Einen weit komplizierteren, aber elektrochemisch wichtigen Fall stellt die Auflsg. eines Metalles in einer Säure dar. Wie schon früher gefunden, sind hier kleine Beimengungen anderer Metalle von größtem Einfluß auf die A.-G., was von de la Rive auf die Wirkung von Kreisströmen zurückgeführt wurde. Die Auffassung ist von Ericson-Aurén weiter ausgebildet und geprüft worden[2]. In ihrer Arbeit Über die Auflösung von Metallen II bringen T. Ericson-Aurén und W. Palmaer[3] fernere Bestätigungen der obigen Theorie, indem sie zunächst einige Versuche von Ericson-Aurén über die A.-G. des Zn in H_2SO_4 berechnen. Die früher für die A.-G. des Zn in HCl abgeleitete Formel gilt auch hier; die Widerstandskapazität der Anordnung ist in beiden Fällen dieselbe, nur mußte bei gleichem Zn-Gehalt eine andere EMK in die Formel eingesetzt werden, was nach Ansicht der Vff. durch die Bildung von saurem Zn-Sulfat gerechtfertigt wird, wodurch die $H^{\cdot}$-Konz. abnimmt und die EMK der Lokalelemente größer wird. Vff. diskutieren sodann die ältere Literatur über die A.-G. der Metalle. Die älteren Versuche von Guldberg und Waage[4] sowie von Spring und Aubel[5] sind aus dem Grunde nicht einwandsfrei, weil zu konz. Säuren benutzt, und die dabei auftretenden lokalen Erwärmungen nicht berücksichtigt wurden,

1) Dissert. Göttingen 1903. 2) Vgl. Jahrb. 8. 66.
3) Z. physik. Chem. 45. 182.
4) Etudes sur les affinités chimiques, Christiania 1867.
5) Ann. chim. phys. (6) 11. 605.

außerdem ist auch die Berechnung der H˙ hier unsicher. Kajanders Messungen[1] enthalten große Versuchsfehler und sind nur insofern bemerkenswert, als ein Zusammenhang zwischen elektrischer Leitf. und A.-G. konstatiert wurde (der allerdings nach neueren Überlegungen und Versuchen fraglich erscheint). Nach Spring und Aubel[2] soll die A.-G der Totalkonz. der Säuren proportional sein, was nicht richtig ist, da die A.-G. höchst wahrscheinlich der H˙-Konz. proportional ist. Die Ansichten von de la Rive stehen mit der Theorie der Vff. in bester Übereinstimmung; auch seine Versuche über den Einfluß von Verunreinigungen auf die A.-G. des Zn, sowie das Auftreten einer Induktionszeit bei der Auflsg. von Pb-haltigem Zn lassen sich nach der Theorie der Vff. gut erklären. Vff. machen einen prinzipiellen Unterschied zwischen der Auflsg. von Metallen und nichtmetallischen Stoffen, da in letzterem Falle die Betätigung von Lokalströmen außer acht gelassen werden kann.

Hydrolytische Erscheinungen.

Über den Zustand von Natriumkarbonat- und Bikarbonatlsgg., welcher sich durch Ineinandergreifen von hydrolytischer Diss. und Verteilung des CO_2 in der Gas- und Fl-phase ziemlich kompliziert gestaltet, haben F. W. Küster und Mc. Coy gearbeitet.

Es ist zuerst von Bodländer[3] klar ausgesprochen, daß die Zus. einer Lsg., welche Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ enthält, allein von dem Partialdruck der CO_2 über der Lsg. abhängt. In der Lsg. von $NaHCO_3$ sind folgende Gleichgewichte vorhanden:

$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + HCO_3', \quad H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3',$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2,$$

$$\text{ferner:} \quad 2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$\text{oder:} \quad 2HCO_3' \rightleftarrows CO_3'' + CO_2 + H_2O.$$

Für letzteres Gleichgewicht berechnet Bodländer:

$$(HCO_3')^2 = CO_3'' \cdot CO_2 \cdot 1159.$$

Wird nun durch eine Bikarbonatlsg. CO_2-freie Luft geleitet, so muß ein Zerfall in neutrales Karbonat stattfinden. Da letzteres hydrolytisch zerfallen ist: $Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaOH$, so wird auch über der $NaCO_3$-Lsg. der CO_2-Partialdruck nicht gleich Null sein, es muß daher theoretisch möglich sein, Na_2CO_3 durch fortgesetztes Einleiten von Luft in NaOH zu verwandeln. (Dabei

1) J. russ. phys. chem. Ges. **12**. 61; **13**. 246, 331, 457.
2) Ann. chim. phys. (6) **11**. 805.
3) Z. physik. Chem. **35**. 23; dies. Jahrb. **7**. 115.

ist aber wohl zu berücksichtigen, daß durch einen großen Überschuß von NaOH, der durch Hydrolyse entsteht, letztere wieder zurückgedrängt wird.) Um die in der Literatur vorhandenen widersprechenden Angaben über Aufnahme resp. Abgabe von CO_2 aus Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lsgg. zu prüfen, hat Küster in Gemeinschaft mit Grüters[1] den CO_2-Partialdruck über Lsgg. von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$, die teilweise auch wechselnde Mengen freier NaOH enthielten, gemessen, indem durch die in einem 7 m langen, spiralig gewundenen Ag-Rohr befindlichen Lsgg. ein elektrolytisch entw. Knallgasstrom von bekannter Stärke geleitet wurde. In einer hier näher erwähnten Versuchsreihe wurden Gemische von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ zersetzt. In der folgenden Tabelle sind in der dritten Spalte die Anzahl ccm n-CO_2 aufgeführt, welche ein durch 1 Amp. entw. Knallgasstrom pro Stunde aus der Lsg. fortnahm:

Molekularprozente		ccm
Na_2CO_3	$NaHCO_3$	
0,0 – 3,0	100 – 97	17,88
10,8	89,2	5,43
19,3	80,7	2,56
28,6	71,4	1,60
36,0	64,0	1,00
49,2	50,8	0,50
53,0	47,0	0,42
59,9	40,1	0,27
69,2	30,8	0,14
82,0	18,0	0,042

Die graphische Darst. zeigt, daß die Kurve: Gehalt an Na_2CO_3 : ccm CO_2 vollständig stetig verläuft, auch da, wo die Lsg. die Zus.: Trona $= (Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3 \cdot 3H_2O)$ zeigt, was natürlich von vornherein zu erwarten war, da jede aus NaOH und CO_2 darzust. Lsg. alle Molekül- resp. Ionenarten: HCO_3', CO_3'', H_2CO_3, HCO_3, $H^{\cdot}$, OH' enthält und durch Fortnahme von CO_2 nur die Mengenverhältnisse der Bestandteile verschoben werden. Auch die Zers. von $NaHCO_3$-Lsgg. sowie solchen, die Na_2CO_3 und wechselnde Mengen von NaOH enthalten, verläuft durchaus stetig.

H. N. Mc. Coy[2] hat das zwischen Na_2CO_3, $NaHCO_3$, CO_2 und H_2O bestehende Gleichgewicht, welches durch die beiden Formeln:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3 \text{ (Hydrolyse des } NaHCO_3\text{)}$$

und $$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3 \text{ (Hydrolyse des } Na_2CO_3\text{)}$$

1) Z. Elektroch. 9. 679; vgl Ber. chem. Ges. 36. 748. 2) Am. Chem. J. 29. 437.

bestimmt ist, untersucht. Hierzu wurden Lsgg. von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ ca. 5 Tage lang im geschlossenen Gefäß bei 25° geschüttelt und hierauf Gas- wie Fl-phase analysiert. Für das Gleichgewicht gilt die Formel:

$$\frac{2x^2 C}{k \cdot P(1-x)} = K,$$

wo x das in Form von $NaHCO_3$, $1-x$ das von Na_2CO_3 vorhandene Na, C seine Gesamtkonz., k der Lsl-keitskoeffizient des CO_2 in Wasser und P der Partialdruck des CO_2 bedeuten. Für verd. in bezug auf Na $^1/_{10}$ n-Lsgg. ergab sich in guter Übereinstimmung der Wert $K = 52 \times 10^2$. Aus der Diss-Konst. der Kohlensäure berechnete Walker[1] die Hydrolyse des $NaHCO_3$ zu 6,2%, doch wurde hierbei unberücksichtigt gelassen, daß $NaHCO_3$ auch eine schwache Säure ist; tatsächlich ist die Menge des freien NaOH nur etwa $^1/_{20}$ des angegebenen Betrages. In einer Lsg. von 0,5 Mol $NaHCO_3$ in 10 l Wasser beträgt die Menge des NaOH und $NaHCO_3$ 6,2%. Die Diss-Konst. des $NaHCO_3$ als Säure ist ungefähr gleich der Konst. des zweiten $H^{\cdot}$ der H_2CO_3, etwa $6{,}0 \times 10^{-11}$. Schließlich wurde das Gleichgewicht untersucht, welches sich einstellt, wenn durch Lsgg. von $NaHCO_3$ resp. Na_2CO_3 ein Luftstrom von bekanntem CO_2-Gehalt geleitet wird. Theorie und Messung zeigten befriedigende Übereinstimmung.

Die meisten Untersuchungen über Hydrolyse beziehen sich auf homogene Systeme. Über zwei Fälle von heterogenem hydrolytischen Gleichgewicht berichtet Abegg[2] in einem Vortrag, worin die Erscheinung der Hydrolyse in ihren Grundzügen phasentheoretisch entw. wird. Bei dem Gleichgewicht:

$$HgF_2 + H_2O = \underset{\text{unlösl.}}{HgO} + F_2H_2$$

ist die Base unlsl., hier entspricht jeder Konz. von H_2F_2 eine proportionale Menge von HgF_2. Bei dem Gleichgewicht:

$$\underset{\text{unlösl.}}{AgBO_2} + H_2O = \underset{\text{unlösl.}}{AgOH} + HBO_2$$

sind zwei Bodenkörper, Salz und Base, in slsl. Form vorhanden, hier muß bei jeder Temp. die Konz. der hydrolytisch abgespaltenen Säure invariabel werden, jeder Temp. entspricht also eine bestimmte „hydrolytische Diss-tension" der abgespaltenen Säure. Die Behandlung des Gleichgewichts auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ergibt zwischen den Diss-konst. des H_2O, AgOH, $AgBO_2$ und HBO_2 einerseits und der hydrolytischen Diss-tension andererseits eine Be-

1) J. chem. Soc. **77**. 5. 2) Z. Elektroch. **1903**. 892.

ziehung, die auch annähernd durch entsprechende Messungen verifiziert werden konnte.

Von sonstigen anorganischen Rkk. wurden besonders Oxydationsvorgänge studiert. Zur Klarlegung des Mechanismus derartiger Rkk. ist es von besonderem Interesse, die Rk-ordnung möglichst genau festzustellen.

F. G. Donnan und R. le Rossignol[1] haben in ihrer Studie: Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium in neutraler wässriger Lösung in der umkehrbaren Rk.:

$$2KJ + 2K_3Fe(CN)_6 \rightleftarrows 2K_4Fe(CN)_6 + J_2$$

einen quinquimol. Vorgang entdeckt, was ein besonderes Interesse hat, da bekanntlich die Zahl der Rkk. von höherer Ordnung als dritter sehr gering ist. Der Prozeß schreitet nach der Gleichung:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k \cdot c_1{}^2 c_2{}^3,$$

wo c_1 die Konz. der Ferrocyan- und c_2 die der Jodionen ist. Die Exponenten 2 und 3 wurden durch Variation der beiden links stehenden Stoffe erhalten.

Mit der Annahme, daß die Rk. im Sinne des Schemas:

$$2Fe(CN)_6''' + 3J' = 2Fe(CN)_6'''' + J_3'$$

verläuft, ist die Beobachtung nicht verträglich, daß der Gschw-koeffizient von der Anfangskonz. des $K_3Fe(CN)_6$ abhängt. Die Vff. nehmen deshalb an, daß die primäre Rk. die folgende ist:

$$2Fe^{\cdots} + 3J' = 2Fe^{\cdot\cdot} + J_3',$$

wobei die $Fe^{\cdots}$-Ionen einer sehr geringen Diss. des Ferricyankaliums $K_3Fe(CN)_6 = 3K^{\cdot} + Fe^{\cdots} + 6CN'$ ihre Entstehung verdanken.

R. E. de Lury[2], Geschwindigkeit der Oxydation von Jodkalium durch Chromsäure. Die Oxydationsgschw. des KJ durch Chromsäure ist nahezu proportional der Bichromatkonz. und dem Quadrat der Säurekonz. Vf. schließt aus seinen Versuchen, daß zwei primäre Oxydationsprodukte entstehen, von denen das eine 1 Mol KJ, das andere deren zwei verbraucht. Ferrisalze wirken beschleunigend, andere Stoffe, die sonst Oxydationsprozesse katalytisch beeinflussen, sind ohne Wirkung.

Clara C. Benson[3] untersucht in ihrer Arbeit Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen, welche Ferrosulfat, Jodkalium und Chromsäure enthalten, die Oxydation des KJ durch

1) Proc. Chem. Soc. 19. 120. 2) J. Physic. Chem. 7. 239. 3) Ib. 7. 356.

Chromsäure bei Ggw. von Ferrosulfat. An der Hand der Resultate werden die bisher für diesen Fall aufgestellten Theorien besprochen und als unzureichend befunden. Vf. setzt ihre „Ferrojodiontheorie“ auseinander, wonach der Vorgang primär zwischen den Ionen: Cr_2O_7'', $FeJ^{\cdot}$, J' und $H^{\cdot}$ verlaufen soll.

W. C. Bray[1] untersuchte in seiner Arbeit Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen, welche Jodkalium, Kaliumchlorat und Chlorwasserstoff enthalten, die Rk.:

$$6HJ + HClO_3 + HCl = 6J + 2HCl + 3H_2O,$$

indem die Konz. jedes der links stehenden Stoffe geändert wurde. Die Versuchstemp. war 30°: Die Gschw. der Jodausscheidung ist proportional der Konz. des Chlorats und dem Quadrat der Konz. der $H^{\cdot}$, ferner eine lineare Funktion des Cl' und des KJ. Vf. glaubt, daß primär folgende Vorgänge stattfinden:

$$ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} = ClO_2H + HOCl$$
$$ClO_3' + J' + 2H^{\cdot} = ClO_2H + HOJ$$

und daß sich sekundär unmeßbar rasche Oxydation des HJ durch ClO_2H, ClOH und JOH vollzieht.

R. Ehrenfeld[2] hat in seiner Studie zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure die Rk.:

$$2KMnO_4 + 8C_2H_2O_4 = 2MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

untersucht, falls keine freie H_2SO_4 zugegen ist. Besondere Versuche ergaben, daß die Rk. quantitativ verläuft. Zur Untersuchung der Gschw. wurden die $KMnO_4$- und $C_2H_2O_4$-Lsgg. bei 20,3° gemischt und zu bestimmten Zeiten eine angesäuerte KJ-Lsg. zugesetzt; durch die Menge des ausgeschiedenen Js war die des $KMnO_4$ bestimmt. Da die Rk-produkte $K_2C_2O_4$ und MnC_2O_4 die Gschw. stark beeinflussen, wurden diese der ursprünglichen Lsg. von $KMnO_4$ und $C_2H_2O_4$ zugesetzt. Die Rk. erwies sich so als solche erster Ordnung. (Die Konstanz der Gschw. läßt allerdings zu wünschen, so daß vielleicht noch Nebenrk. vorhanden sind.) Vf. schließt aus dieser Inkonstanz, d. h. einer Abnahme der K-Werte mit abnehmender Konz. der reagierenden Bestandteile, daß hauptsächlich die undiss. Anteile des $KMnO_4$ in Rk. treten.

Die Zahl der Untersuchungen auf organischem Gebiete, bei denen zur exakten Darst. der Ergebnisse von der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes Gebrauch gemacht wird, ist ziemlich groß. Die wichtigsten dieser Arbeiten mögen jetzt besprochen werden.

---

1) J. Physic. Chem. **7**. 92. 2) Z. anorgan. Chem. **33**. 117.

Wie bekanntlich Haber[1] zuerst gezeigt hat, findet die elektrolytische Nitrobenzolreduktion in alkalisch-alkoholischer Lsg. bei begrenztem Kathodenpotential derartig statt, daß als erste Reduktionsprodukte Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin entstehen. Daß auch die Reduktion der Nitrokörper durch rein chemische Agentien in ähnlicher Weise erfolgt, zeigte H. Goldschmidt[2] in seinem Vortrage Über Beiträge zur Reaktionskinetik der Reduktionsmethoden.

Die Reduktion von Nitrokörpern durch H_2S bei Ggw. von Sulfhydraten findet proportional der Konz. des Nitrokörpers sowie der Sulfhydrationen statt:

$$v = K C_{NO_2} \cdot C_{SH'}.$$

Leitet man während der Rk. H_2S ein, so entstehen nach dem Schema:

$$RNO_2 + 2H_2S = RNH(OH) + H_2O + S_2,$$

wie bei m-Nitrobenzoesäure und Nitrobenzolsulfosäure konstatiert wurde, zunächst Derivate des Phenylhydroxylamins, die weitere Reduktion zu Amidokörpern findet erst dann statt, wenn die H_2S-Konz. so weit sinkt, daß OH' in größerer Menge gebildet werden. Die Reduktion der Nitrokörper durch $SnCl_2$ und HCl nach dem Schema:

$$RNO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = RNH_2 + 2H_2O + 3SnCl_4$$

verläuft, wie bei der m-Nitrobenzolsulfosäure gefunden wurde, derartig, daß die Reduktionsgschw. proportional der ersten Potenz der drei Stoffe RNO_2, $SnCl_2$ und HCl ist. Hieraus folgt, daß wie bei der elektrolytischen Reduktion als erstes Produkt mit meßbarer Gschw. ein Nitrosokörper erzeugt wird, der mit unendlich großer Gschw. zum Amin weiter reduziert wird:

$$RNO_2 + SnCl_2 + 2HCl = RNO + H_2O + SnCl_4.$$

Tatsächlich wird Nitrosodimethylanilin durch die genannten Reagentien äußerst rasch reduziert. Weiter können nicht die Stannoionen das Wirksame sein, sondern, da die Gschw. auch der Konz. der HCl proportional ist, die in den Lsgg. von $SnCl_2$ und HCl anzunehmende komplexe Säure $HSnCl_3$.

Einen gleichen Verlauf nehmen die Reduktionen, wenn statt $SnCl_2$ $SnBr_2$ verwendet wird; nur verlaufen jetzt die Reduktionen etwa $7^1/_2$ mal schneller, eine Beobachtung, die für präparative Zwecke Bedeutung haben könnte. Die Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl wurde an Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzoesäuren, den 3 Nitranilinen an 5 Nitrotoluidinen und am p-Nitrophenol studiert.

---

1) Z. Elektroch. 4. 506. 2) Ib. 8.

In der Diskussion weist u. a. Elbs auf die Beziehungen zwischen elektrolytischer und rein chemischer Reduktion hin, die durch diese Arbeit klargestellt wurden. Sackur äußert die Meinung, daß auch die in den $SnCl_2$-Lsgg. vorwiegend existierenden $SnCl^{\cdot}$-Ionen die Reduktion bewirken könnten und van't Hoff schlägt Versuche vor, die bei den Reduktionen primär entstehenden Nitrosokörper durch geeignete Ausschüttelungsversuche zu isolieren.

St. Bugarszky[1] setzte seine eingehenden Studien über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol fort. Wie früher gefunden wurde[2], zersetzt Br bei der Versuchstemp. 25° Äthylalkohol im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Br_2 = C_2H_3O_2C_2H_5 + 4\,HBr \quad . \; . \quad (1)$$

unter Bildung von Äthylacetat und HBr. Bei großem Überschuß des Alkohols — die Versuchsfl. bestand aus 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. H_2O — ist die Rk. monomol., jedoch mit einer Störung verbunden, welche darin besteht, daß das durch den Prozeß frei werdende HBr einen Teil des Br im Sinne der Gleichung:

$$Br_2 + HBr = HBr_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

inaktiviert. Es gelten die Formeln: $-\frac{dc_1}{dt} = kc$, wo dc_1 die zur Zeit t verbrauchte Menge Brom, c die Menge des freien Br bedeutet. Für Gleichung 2 gilt: $c = K \cdot \frac{C_{HBr_3}}{C_{HBr}}$. Bei 25° war $k = 0{,}1052$, $K = 0{,}00441$ (t in Minuten).

Wurden der Rkfl. stark diss. Bromide z. B. KBr, NH_4Br hinzugesetzt, so wirkten diese wie HBr, d. h. unter Bindung des freien Br. Das wenig diss. $HgBr_2$ bindet hingegen HBr, wodurch dann die störende Rk. nicht einsetzt und der Prozeß dem einfachen Schema der monomol. Rkk. folgt. In der 1903 publizierten Arbeit wird speziell der Einfluß der Temp. auf obige Rk. untersucht. Die Messungen wurden bei 0, 10, 20 und 30° vorgenommen. Bei Temperhöhung um 10° steigt die Rk-gschw. um das Dreifache. Durch die Temp-änderung wird auch gleichzeitig das Gleichgewicht der Nebenrk. (2) verschoben, deren Konst. sich aus den Formeln für die Gschw-Koeffizienten ableiten lassen. Aus der Abhängkeit der K-Werte mit der Temp. wird nach der van't Hoffschen Formel die Bildungswärme des HBr_3 zu 6026 cal. berechnet, während die Wärmetönung der Rk.: $Br_{2\,(gel.)} + HBr_{(gel.)} = HBr_{3\,(gel.)}$ zu 6035 cal. gefunden wurde

1) Z. physik. Chem. **42**. 545.
2) Ib. **38**. 561.

Wertvolle Aufschlüsse über die Zersetzung des Kaliumchlorats hat die Untersuchung von J. Scobai[1] gebracht. Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Nachweis, ob etwa zwischen den Stoffen $KClO_4$, KCl und $KClO_3$ bei niederen Tempp. ein Gleichgewicht besteht, und der Art der Zers. der Chlorate. Ein derartiges Gleichgewicht war nicht nachweisbar. Es wurde erwiesen, daß reines $KClO_4$ bei 390°, 395° und 411° sich nicht merklich zersetzt. $KClO_3$ zerfällt bei 395° derart, daß zwei Rkk. nebeneinander verlaufen: die Hauptrk. ist: $4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$, die Nebenrk. entspricht der Gleichung: $KClO_3 = KCl + 3O$. Jene ist wahrscheinlich 4., diese 1. Ordnung. Ganz analog verläuft die Zers. des $KClO_3$ in KNO_3 als Lsg-mittel (bis zu einer Zers. von 34%), auch hier ist die Hauptrk. 4., die Nebenrk. 1. Ordnung. Dabei wurde gefunden, daß KNO_3 sich bei 410 nicht zersetzt und auch bei dieser Temp. nicht auf $KClO_4$ und KCl einwirkt.

$NaClO_3$ zersetzt sich in der Hitze in analoger Weise wie das K-Salz, $NaClO_4$ liefert bei 410° ebenfalls NaCl, $NaClO_3$ und O.

C. Kullgren[2] knüpft in seiner Arbeit Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur an frühere Betrachtungen von Arrhenius[3] über die Ursachen des sehr erheblichen Einflusses der Temp. auf die Gschw. chemischer Rkk. an und sucht nachzuweisen, daß die Änderung der Inversionsgschw. mit der Temp. der Hauptsache nach auf eine Änderung der Diss-verhältnisse der reagierenden Stoffe, Rohrzucker und Wasser zurückzuführen ist; die Diss-konst. beider Stoffe nehmen mit steigender Temp. stark zu. Die Rechnung ergibt guten Anschluß an die tatsächlichen Beobachtungen.

N. Menschutkin[4] hat gemeinschaftlich mit J. Krieger und M. Ditrich, die Abhängigkeit der Amidierungsgeschwindigkeit der Säuren von ihrer Struktur untersucht und ist zu ähnlichen Gesetzmäßigkeiten gelangt, wie bei seinen Forschungen über die Esterbildung aus Säuren und Alkoholen. Es wurden die NH_4-resp. die Dimethylaminsalze fetter und aromatischer Säuren auf 212° erhitzt und die in $^1/_2$ Stunde umgesetzten Mengen sowie die Grenze der Amidbildung, ausgedrückt in % des gebildeten Amids, festgestellt. Es zeigte sich u. a., daß die Amidierungsgschw. am größten ist bei Fettsäuren mit normaler C-Kette, Seitenketten drücken den Wert der Gschw. um so mehr herab, je näher die Kette der COOH-Gruppe

1) Z. physik. Chem. **44**. 319.
2) Ib. **43**. 701.
3) Z. physik. Chem. **4**. 232.
4) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 103.

steht. Aromatische Säuren besitzen wie alle tertiären Säuren geringe Amidierungsgschw., Seitenketten in o-Stellung erniedrigen den Wert.

Über Esterifizierung von Wasserstoffsäuren hat A. Villiers[1] Versuche angestellt. Die Veresterung der Halogenwasserstoffsäuren erfolgt nicht glatt, sondern es zeigen sich gewisse Anomalien, die hauptsächlich auf Ätherbildung zurückzuführen sind. HCl bildet geringere Äthermengen als HBr und HJ. Wird HCl mit versch. Alkoholen verestert, so ist auch, wie zu erwarten, die Natur der letzteren von Einfluß; bei einwertigen Alkoholen nimmt im allgemeinen die Veresterungsgschw. mit steigendem Mol-gewicht ab. Zwei- und dreiwertige Alkohole wie Glykol und Glyzerin verestern sich sehr rasch, aber nur bis zu einem geringen Prozentsatz.

K. Panow[2] hat die Bildungsgeschwindigkeit von Essigäthern einiger Alkohole und Phenole der aromatischen Reihe studiert. Es wurden u. a. die Gschw. der Bildung von Acetaten des Phenols, o-, m-, p-Kresols, 1,3-Methylhexenols, Menthols, Terpinols, d- und l-Borneols, sowie des Isoborneols untersucht. Von Interesse ist der Befund, daß die Gschw-konst. des Isoborneols von der des d- und l-Borneols stark abweicht, was nicht zugunsten von Stereoisomerie des Isoborneols mit d- und l-Borneol spricht.

J. J. Blanksma[3] hat über die intramolekulare Umlagerung bei den Halogenacetaniliden und ihre Geschwindigkeit gearbeitet und gefunden, daß die unter dem Einfluß des Lichts vor sich gehende Rk.:

$$C_6H_5 \cdot NCl \cdot COCH_3 = p \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$$

monomol. verläuft und daß die Umlagerung in essigsaurer oder alkoholischer Lsg. der Bildung eines Katalysators zuzuschreiben ist.

Das interessante Phänomen der Multirotation des Milchzuckers ist von C. S. Hudson[4] eingehend untersucht. Über diese merkwürdige Erscheinung, daß nämlich die spez. Drehung frisch bereiteter Milchzuckerlsgg. mit der Zeit eine erhebliche Änderung erleidet, sind schon viele Theorien aufgestellt[5]. Die wahrscheinlichste Erklärung des Vorgangs ist nach Ansicht des Vf., daß sich in der Lsg. allmählich ein Gleichgewicht zwischen Milchzuckerhydrat und Milchzuckerlacton herstellt:

1) C. r. **136**. 1551; **137**. 53. 2) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 93.
3) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 290; vgl. **16**. 21, 366.
4) Z. physik. Chem. **44**. 487.
5) E. Fischer, Ber. chem. Ges. **23**. 2626; Béchamp, Bull. soc. chim. (3) **9**. 401. 511; Tollens, Ber. chem. Ges. **26**. 1799; van't Hoff, Lagerung der Atome, 1894, S. 110.

$$\underset{\text{Milchzuckerhydrat}}{C_{12}H_{24}O_{12}} \underset{k_1}{\overset{k}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Milchzuckerlacton}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O.$$

Aus der Änderung der Rotationsgschw. des Hydrats in der Lsg. läßt sich die Summe der spez. Gschw. $k_1 + k$ ermitteln, aus der Multirotation einer Lsg. des Hydrats mit festem Milchzuckerhydrat als Bodenkörper die Konst. k_1 der Hydratbildung; folglich ist auch k bekannt und das Verhältnis K = Menge des Lactons: Menge des Hydrats im Gleichgewichtszustande. Hieraus berechnet sich die spez. Drehung des Lactons zu 34°, während die gefundenen Werte zwischen 35° und 39° schwanken. Wie auch von der Theorie vorhergesagt wird, ist die Multirotation des Hydrats und Lactons bei derselben Temp. gleich.

J. C. Cain und F. Nicoll[1] haben über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen gearbeitet, worüber schon früher auch von A. Hantzsch[2] eingehende Untersuchungen angestellt sind. Die Vff. haben die Zers-gschw. einer großen Anzahl von Diazoniumverbb. in wäss. Lsg:

$$RN_2X + H_2O = ROH + N_2 + HX$$

in der Weise bestimmt, daß die zu bestimmten Zeiträumen entwickelten N-Mengen gemessen wurden.

Die Rk. ist, wie schon A. Hantzsch (l. c.) fand, monomol. Die Einführung der CH_3-Gruppe in p-Stellung macht das Diazoniumchlorid beständiger, weit mehr wirken in diesem Sinne NO_2- und SO_3H-Gruppen.

In einer zweiten Mitteilung[3] werden Diazoniumverbb. der Naphtalinreihe in gleicher Weise untersucht. Die lsl. Diazoniumsalze einiger Amine, z. B. Naphtylaminsulfosäure $NH_2 : SO_3H = 1 : 8$, zersetzen sich bei 60° nach der Gleichung einer monomol. Rk., wobei jedoch in einigen Fällen durch Ausscheidung unlsl. Azofarbstoffe Komplikation eintritt. Die Zers. der unlsl. Diazoniumsalze, z. B. der Naphtylaminsulfosäure $NH_2 : SO_3H = 1 : 2$, verläuft nach der Gleichung $\frac{x}{t} = K$, wo x die zur Zeit t entw. N-Mengen bedeuten; hier entsteht in jedem Falle ein unlsl. Azofarbstoff, was sich durch die nach einer gewissen Zeit auftretende Inkonstanz des K-Wertes zu erkennen gibt. Vff. glauben, daß der Bildung eines Azofarbstoffes eine hydrolytische Diss. der Diazoniumsalze vorausgehen muß, was auch ziemlich plausibel erscheint. Auch der Temp-koeffizient dieser

1) Proc. Chem. Soc. **18**. 244, vergl. Journ. chem. Soc. **81**. 1412.
2) Ber. chem. Ges. **33**. 2525; **35**. 998.
3) Proc. Chem. Soc. **19**. 63.

typischen Diazospaltung ist von den genannten Forschern untersucht, wobei sich die Ergebnisse durch die bekannte Exponentialgleichung von Arrhenius darstellen ließen.

Zu ähnlichen Resultaten ist H. Euler[1] gelangt bei einer Untersuchung: Über die Reaktion zwischen Aminen und salpetriger Säure. Vf. sucht die Frage zu beantworten, ob die Zers. der Alkylamine durch HNO_2 über fette Diazoninumverbb. geht, also, analog derjenigen der Arylamine erfolgt, oder ob die Zers. der beiden Klassen von Aminen eine generell verschiedene ist. Hierzu wird zuerst die Zers. der Diazoniumsalze durch H_2O untersucht. Sowohl die volumetrische Methode (durch Messung des N) als auch die titrimetrische Methode (durch Titriren der HCl) ergaben gleich genaue Resultate. Die Gschw. der Phenolspaltung, bei welcher sich höchstwahrscheinlich der Diazoniumkörper als solcher, nicht der Syndiazokörper zersetzt, ist vom Druck, von der Konz. der $H^{\cdot}$, dem zugesetzten Neutralsalz und von der Natur des Anions unabhängig. In wäss-alkoholischer Lsg. verändern schon geringe Mengen von freier Säure die Art und Gschw. der Zers. Von den Substituenten im Benzolkerne CH_3, COOH, OCH_3, Cl, Br verringern sämtliche, mit Ausnahme von CH_3 in o-Stellung, die Gschw. der Phenolspaltung.

Elektronentheorie.

Das genauere Studium der Ra-verbindungen und ihrer Eigenschaften hat zu Resultaten geführt, die scheinbar mit Grundhypothesen unserer bisherigen physikalischen Anschauungen im Widerspruch stehen. Es sollen hier die Arbeiten erwähnt werden, die sich mit der durch die Untersuchungen an Becquerelstrahlen nötig gewordenen Revision des Massenbegriffs beschäftigen. Die Masse eines Körpers kann in der Mechanik auf zwei Wegen bestimmt werden: 1. aus dem Gewicht und 2. als das Verhältnis von Kraft zu der durch die Kraft verursachten Beschleunigung. Bei den in der gewöhnlichen Mechanik vorkommenden Gschww. hat sich kein Unterschied zwischen den auf diesen versch. Wegen bestimmten Werten der Masse ergeben; anders bei Gschww., die in der Nähe der Lichtgschw. liegen; man kennt solche Gschww. jetzt bei den Kathoden- und Becquerelstrahlen. W. Kaufmann[2] hat gezeigt, daß das Verhalten von schnell bewegten Elektronen im elektromagnetischen Felde nicht erklärt werden kann, wenn man den Elektronen konst. Masse zuschreibt. Man nahm deshalb zunächst an, daß bei

1) Ann. Chem. 325. 292. 2) Jahrb. 9. 117.

schneller Bewegung elektrisch geladener Teilchen noch eine „elektromagnetische“ Masse hinzuzunehmen sei. Die Frage, wie groß die wirkliche und die scheinbare Masse sei, wurde von M. Abraham[1] theoretisch und von W. Kaufmann experimentell untersucht. Die Untersuchungen führten zu dem Resultat, daß man mit der Annahme einer rein elektromagnetischen Masse für das Elektron auskommen kann. Die Berechnungen Abrahams zeigten, daß die Masse des Elektrons konst. ist, solange seine Gschw. klein bleibt gegen Lichtgschw., und die Kaufmannschen Versuche zeigten Übereinstimmung mit der von Abraham berechneten Abhängigkeit der Masse von der Gschw.[2]

Schon vorher hatten H. A. Lorentz[3] und W. Wien[4] den Versuch gemacht, den Massenbegriff der Mechanik auf elektromagnetische Grundlagen zurückzuführen. Lorentz läßt den alten Massenbegriff ganz fallen und nimmt dafür an, daß die Atome aus einer großen Anzahl von positiven und negativen Elektronen bestehen, die selbst als masselose reine elektrische Ladungen gedacht sind. Im neutralen Atom müssen dann natürlich gleichviel positive und negative Ladungen vorhanden sein. Zur Erklärung der Gravitation nimmt Lorentz dann noch an, daß die Anziehung zwischen zwei versch-artigen Elektronen etwas größer ist als die Abstoßung zwischen zwei gleichartigen. (Der Unterschied darf dabei so klein sein, daß er auch durch die empfindlichsten elektrischen Messungen nicht nachweisbar wäre.) Von diesen Grundannahmen ausgehend vermag Lorentz in der Tat die Grundgesetze der Mechanik abzuleiten. Dabei ergibt sich völlige Übereinstimmung mit dem bisher bekannten, solange sehr große Gschww. ausgeschlossen bleiben. Bei sehr großen Gschww. treten allerdings Komplikationen ein. Solange die Gschw. v eines Körpers klein ist gegen die Lichtgschw. c, muß für dieselbe Gschw-vermehrung stets dieselbe Arbeit aufgewendet werden, unabhängig von der Gschw. v selbst. Sobald aber das Verhältnis $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ gegen 1 nicht mehr vernachlässigt werden kann, wächst die zur Vergrößerung der Gschw. erforderliche Arbeit mit der Gschw. selbst an; der Effekt ist derselbe, als ob die „Masse“ scheinbar größer würde. Dabei ergibt sich ein Unterschied, je, nachdem die Beschleunigung in der Richtung der Bewegung erfolgt (longitudinale Masse), oder senkrecht dazu (transversale Masse). Durch die Kaufmannschen Messungen ist das

1) Ann. Phys. **10**. 105.
2) Jahrb. **9**. 117.
3) Arch. néerland. **25**. 363 (1893).
4) Ib. 5. 96 (1900); Ann. Phys. **5**. 501 (1901).

Anwachsen der transversalen Masse des Elektrons konstatiert worden. Die Lorentzsche Annahme, daß die Grundsubstanz der Atome die gleiche sei, wird wenigstens in einem Falle plausibel gemacht; denn Ramsay fand, daß Ra-emanation sich in Helium verwandelt.[1]

Theorie der Lösungen.

Osmotische Theorie. — Anschließend an seine vorjährige Arbeit[2] gibt M. Planck in einer Veröffentlichung Über den osmotischen Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte[3] nach einigen Richtungen hin Erläuterungen und Ergänzungen. Man kann den osmotischen Druck einer Lsg. auf zwei Weisen definieren:

Definition A	Definition B
Der osmotische Druck	
P	π

einer tropfbar fl. Lsg. bei der Konz. c, der Temp. T und dem Drucke p ist die Differenz der im thermodynamischen Gleichgewicht auf beiden Seiten einer halbdurchlässigen Wand herrschenden Drucke, wenn auf der einen Seite die Lsg. von der Konz. c und der Temp. T

unter dem Drucke p_1, auf der anderen Seite das reine Lsg-mittel von der Temp. T unter dem dadurch bedingten Druck p' sich befindet.	auf der anderen Seite das reine Lsg-mittel von der Temp. T unter dem Druck p_0 seines gesättigten Dampfes sich befindet.

Die Definition B ist die einfachere, A ist aber exakter. Die beiden führen zu demselben Resultat, wenn die Kompressibilität der Fl. durch Auflösen von Substanz sich nicht ändert, auch keine Vol-kontraktion, bezw. Vol-dilatation bei weiterer Verd. auftritt. Vf. leitet die Beziehung zwischen P und π ab

$$\int_{p_0+\pi}^{p} v\,dp = \int_{p_0}^{p-P} v'dp'.$$

Ist die Fl. inkompressibel, so werden v und v' konst., und man erhält

$$P - \pi = (v'/v - 1)(p' - p_0),$$

d. h. P wird $= \pi$, wenn entweder $p' = p_0$ oder wenn $v' = v$, wenn also die Lsg. bei weiterer Verd. keine Kontraktion zeigt. Vf. zeigt an einem Zahlenbeispiel, daß der Wert $P - \pi$ bei konz. Lsgg. sehr merklich werden kann; z. B. ist bei einer 50 proz. KOH-Lsg. $P - \pi = 59$ mm Hg. Noch bedeutendere Werte sind zu erwarten,

1) Dieses Jahrb. **10**. 56.

2) Z. physik. Chem. **41**. 212; Jahrb. **9**. 52.

3) Ib. **42**. 584—590.

wenn man fl. CO_2 oder fl. Luft als Lsg-mittel benutzt. Planck hat in seinen Arbeiten über dieses Thema stets die Definition A zugrunde gelegt. Er weist jetzt nach, daß die Thermodynamik auch nicht die geringste Lücke in dem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfspannung übrig läßt, indem er die exakte Formel für den Druck π herleitet:

$$s \cdot dp_c = v_1 d\pi + dc \int_{p_c}^{p_0+\pi} \frac{\partial v}{\partial c} dp.$$

Hierin ist s die Vol-vermehrung, wenn 1 g Lsg-mittel aus einer großen Quantität Lsg. der Konz. c bei konst. Temp. und konst. Druck p_c ihres gesättigten Dampfes verdampft. dp_c ist die Differenz der Dampfspannung beider Lsgg. v ist die Vol-zunahme, welche eine große Quantität Lsg. von der Konz. c zeigt, wenn sie bei konst. Temp. und konst. Druck p mit 1 g Lsg-mittel verd. wird. v' ist die entsprechende Größe für das reine Lsg-mittel. Diese Gleichung gilt für Definition B. Für A gilt $s \cdot dp_c = v \cdot dP$, worin dP die Differenz der osmotischen Drucke beider Lsgg. ist. Vf. zeigt dadurch, daß der osmotische Druck, wie man ihn auch definiert, aufs engste mit der Dampfspannung zusammenhängt, so daß seine Messung nichts anderes über die mol. Konstitution der Lsgg. ergeben kann als Dampfspannungs- oder Gefrierpunktsmessungen.

Cantor hat, wie wir berichteten[1], den Satz, der die Grundlage von Plancks theoretischen Arbeiten bildet, „daß eine jede Lsg., falls man unter Festhaltung der physikalischen Homogenität, sowie der chemischen Natur aller darin enthaltenen Moleküle, den Druck und die Temp. geeignet variiert, schließlich in den Zustand eines Gemisches idealer Gase übergeht", für unzulässig, weil unbewiesen erklärt. M. Planck weist in einer Erwiderung Über die Grundlage der Lösungstheorie nach[2], daß dieser Einwurf Cantors unberechtigt ist.

Bei der Berechnung des osmotischen Druckes darf man nach A. Smits[3] nicht nur das Gelöste betrachten, sondern Gelöstes und Lsg-mittel. Ob die halbdurchlässige Wand, die zwischen einer Lsg. und einem reinen Stoff liegt, durchlässig für das Lsg-mittel oder für das Gelöste ist, ist gleichgültig, es findet so lange Austausch statt, bis innerhalb und außerhalb der gleiche Druck herrscht. Es wird also z. B. das Wasser zur Zuckerlsg. ebenso gezogen, wie die Zuckerlsg. zum Wasser.

1) Ann. Phys. **10**. 205; Jahrb. **9**. 50. 2) Ann. Phys. **10**. 436—445.
3) Rec. trav. P. B. **22**. 153—158; Chem. Centr. **1903**. II, 231.

Bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Bestimmung von Molekulargewichten beschreibt H. C. Biddle[1] einen Versuch, mit Hilfe einer osmotischen Zelle das Molekulargewicht des Jods in Alkohol zu bestimmen. Eine poröse Tonzelle von 25 ccm Kapazität wurde erst mit verd. KOH und HCl (etwa 3%) und dann mit destilliertem Wasser gewaschen. An den Hals der Zelle wurde mittels Portland-Zement ein T-Rohr angesetzt. Nach Erhärtung des Zementes wurde nach der bekannten Methode von Pfeffer eine Ferrocyanmembran innerhalb der Tonwand erzeugt und gründlich mit Wasser und Alkohol gewaschen. Die Zelle verträgt einen Überdruck von 1 Atmosphäre. Ein offenes Manometer mit einer Kapillarröhre von 1,5 mm innerem Durchmesser diente zur Messung des Druckes. Die Fig. 23 zeigt den ganzen, einfachen App. Die Ferrocyanmembran wird durch das freie Jod nicht wie durch freies Chlor und Brom angegriffen. Die Steigung im Manometer geht sehr viel schneller, als wenn man mit wäss. Lsgg. arbeitet. Das Maximum des Druckes wurde in 60—75 Minuten erreicht, und dieser Druck bleibt konst. während derselben Zeit. Das nach der bekannten Formel berechnete Mol-gewicht des Jods ergab sich zu 266,8, 287,6 und 269,5, während J_2 das Mol-gewicht 254 hat.



Fig. 23.

J. Michailenko (Über die Konzentrationsänderung von Lösungen unter Einwirkung der Schwerkraft; genaue Formel zur Berechnung des osmotischen Druckes aus der Dampfspannung einer Lösung)[2] kritisiert die Berechnungen von Gouy, Chaperon und Lorentz betreffs der Einwirkung der Schwerkraft auf die Konz. Seine Rechnung führt zu der Forderung, daß die Schwerkraft keine Konz-änderung von Lsgg. bewirken kann. Er schließt daran die Berechnung des osmotischen Druckes für Lsgg. flüchtiger und nichtflüchtiger Substanzen.

G. Timofejeff (Über die Anwendbarkeit der Nernstschen Formel für ein Gemisch zweier Lösungsmittel)[3] bestimmte den osmotischen Druck bei Mischungen von Essigsäure + Wasser und Borsäure und Essigsäure + Benzol und Benzoesäure. Die Resultate gehorchen durchaus der Nernstschen Formel.

1) Am. Chem. J. **29**. 341—352.
2) Kiewer Universitätsnachrichten 8. 1—12 [russ.]; Beibl. Ann. Phys. **27**. 526.
3) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 646—648; Chem. Centr. **1903**. II, 1232.

Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen. — Über den Zusammenhang zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeit handelt eine Untersuchung von Meyer Wildermann[1]. Zwischen der Konz. C, der absoluten Temp. T und der Lsg-wärme ϱ hat le Chatelier die Formel $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho}{RT^2}$ aufgestellt, und zwischen dem osmotischen Druck p, der Temp. T und ϱ van't Hoff die Gleichung $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\varrho}{2T^2}$. Für den Zusammenhang zwischen Konz. C und Druck p ergibt sich, wenn α der Temp-koeff. von ϱ ist, für Nichtelektrolyte $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho + \alpha T}{2T^2}$, für Elektrolyte $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho + \alpha T}{2iT^2}$, Gleichungen, die für verdünnte Lsgg. und wenig lsl. Stoffe gelten (i ist der van't Hoffsche Faktor). Verknüpft man hiermit die bekannten Gleichungen über den Zusammenhang zwischen Konz. und Gefrierpunkt resp. Siedepunkt, so gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{\varrho}{2 \cdot 2{,}3026}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \log \frac{T_2 - T'_0}{T_0 - T_1} + \log \frac{l \cdot T_0}{T'^2_0 \lambda},$$

die die Beziehung ausdrückt zwischen den Konstt.:

ϱ Lsg-wärme (5400),
λ Schmelzwärme (79—80),
l latente Verdampfungswärme (536,35),
T_0 Gefrierpunkt des reinen Lsg-mittels (273°),
T'_0 Siedepunkt des reinen Lsg-mittels (373°),
T_1 und T_2 Gefrierpunkt resp. Siedepunkt der gesättigten Lsg. eines Stoffes in Ggw. desselben Stoffes in festem (oder flüssigem) Zustande (272,415°, resp. 375,3°).

Borsäure in Wasser, für welche Lsg. die in Klammer beigefügten Zahlen gelten, ergibt: Linke Seite der Gleichung 1,18, rechte Seite 1,16 oder 1,15 (jenachdem für $\lambda = 79$ oder 80 Kal. gesetzt wird). Berechnet man eine der Konstt. aus den andern, so ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet
ϱ	5400	5263,
l	536,35	574,9,
λ	80	74,61 usw.

Anton Lampa bestimmte den Gefrierpunkt von Wasser und einigen wässerigen Lösungen unter Druck[2]. Mit Hilfe der Cailletetschen Pumpe wurden Gefrierpunktsmessungen an Lsgg.

1) Z. physik. Chem. 42. 481—496.
2) Wien. Ber. 111. (II) 316—333 (1902).

von NaCl und Rohrzucker unter erhöhtem Druck bis 260 Atm. angestellt. Für Wasser erhielt Vf.

$$\Delta = 0{,}0075\ (p - 1),$$

wo p den Druck in Atmosphären und Δ die Gefrierpunktserniedrigung durch den Druck ist (theoretischer Wert 0,00752). Für 0,05 n NaCl gilt bis 200 Atm.

$$\Delta = 0{,}0090\ (p - 1),$$

für Rohrzucker (3,42 g in 10 H_2O) bis 180 Atm.

$$\Delta = 0{,}00886\ (p - 1).$$

Der Gefrierpunkt der Lsgg. wird also durch den Druck stärker erniedrigt als derjenige des reinen Wassers.

James C. Philipp bespricht in einer Arbeit Gefrierpunktskurven für einige binäre Mischungen organischer Substanzen, speziell für Phenol und Amin[1] das Schneiden zweier Gefrierpunktskurven. Nimmt man die Gefrierpunktskurve einer Mischung zweier Substanzen von versch. Zus. auf, so bekommt man gewöhnlich Kurven, die, von dem Gefrierpunkt der reinen Substanzen ausgehend, sich in einem Minimum schneiden. Das Minimum liegt beim eutektischen Punkt. Bilden die beiden Stoffe eine Verb., so werden die beiden Kurven von einer dritten geschnitten, die an der Stelle ein Maximum hat, wo die Mischung der Zus. der Verb. entspricht. Vf. zählt eine Reihe von Beispielen auf, unter denen nur folgende erwähnt seien: Phenol und p-Toluidin bilden eine Verb., die zwei Modifikationen hat, jede dieser Modifikation bildet eine solche oben beschriebene Zwischenkurve. Interessant ist auch, daß die Mischung von Phenol mit α-Naphthylamin so langsam kristallisiert, daß man erhebliche Teile der Kurven unterhalb des Zwischenzweiges und unterhalb der eutektischen Tempp. verfolgen kann.

In einer anderen Arbeit über die Gefrierpunktskurven binärer Systeme[2] erörtert J. C. Philip die versch. Formen der Kurven und besonders die Bedeutung der gefundenen Punkte. Er bespricht einige spezielle Fälle, von denen folgende größeres Interesse beanspruchen: Wenn die Verb., zu der der Gipfel der Kurve führt, bei ihrem eigenen Schmelzpunkt nicht mehr stabil ist, so erreicht der eine Zweig der Gefrierpunktskurve den Gipfel nicht. Das ist der Fall bei Lsgg. von $LiNO_3$ in H_2O. Wenn andererseits zwei Komponenten eine dimorphe Verb. bilden, so hüllen sich die beiden entsprechenden Kurvenzweige gegenseitig ein und haben nun

1) Proc. Chem. Soc. **19**. 143—149; Chem. N. **87**. 268; J. Lond. chem. Soc. **83**. 481—834. 2) Chem. N. **88**. 196—197.

den Gipfel gemeinsam. Beispiele für solche Mischungen sind Jod und Chlor, sowie Phenol und *p*-Toluidin.

G. G. Longinescu beschäftigt sich in mehreren Arbeiten mit der Polymerisation[1]. In einer früheren Arbeit[2] hat er die Beziehung zwischen den absoluten Siedepunkten T und T' zweier organischer Verbb. und den Dichten D und D' bei 0°, sowie den Atomzahlen n und n' der Molekeln entwickelt. Die Gleichung lautet

$$\frac{T}{D\sqrt{n}} = \frac{T'}{D'\sqrt{n'}} = k;$$

k hat für Fll. ungefähr den Wert 100 und n bedeutet den Grad der Polymerisation. Vf. erhält für Azetonitril 3; für Methylalkohol 3,1; für Äthylalkohol 2,2; für Propylalkohol 1,7; für Aceton 1,6; für Nitroäthan 1,4; für Wasser 4,6; für Anilin 1,3; für Essigsäure und Ameisensäure 2. Die Übereinstimmung mit den von Ramsay aus Oberflächenspannungsmessungen gewonnenen Zahlen ist gut.

In einer weiteren Arbeit Polymerisation organischer Verbindungen in festem Zustande[3] wendet G. G. Longinescu seine Formel auch auf feste Stoffe an, indem er statt der Siedetempp. die Schmelzpunkttempp. einsetzt. Es gilt dann die Gleichung $\left(\frac{T}{k} \cdot D\right)^2 = n$, in der n die berechnete Zahl der in einer Molekel enthaltenen Atome ist, und somit die Bestimmung des Molekulargewichtes und der Polymerisation gestattet. Die Konst. k hat den Wert 50 oder 70. Für $k = 50$ findet Vf., daß die festen Stoffe Ameisensäure, Essigsäure, Azetamid, Propionamid, Harnstoff und Äthylencyanid den Polymerisationsgrad 4 haben, während viele andere feste organische Verbb., z. B. Phtalsäure, Anilin, Pyrogallol aus Doppelmolekeln bestehen. Wasser ist in festem Zustande 9—10 mal stärker polymerisiert als im flüssigen. Vf. gibt die Polymerisation von über 60 Verbb. an.

In einer dritten Arbeit über die Polymerisation anorganischer Verbindungen in flüssigem und festem Zustande[4] dehnt G. G. Longinescu seine Betrachtungen auch auf anorganische Stoffe aus. Dieselbe Formel gilt auch hier, nur sind bei Elementen mit hohem Atomgewicht die Verhältnisse komplizierter. Vf. gibt den Polymerisationsgrad von einer großen Anzahl von Elementen in festem oder fl. Zustande wieder. Für viele Fll. stimmen die Werte mit den von anderen Forschern auf anderem Wege gefundenen gut überein. Eine Ausnahme hiervon bildet H_2SO_4, die Vf. normal findet,

1) Ann. scient. de l' Univ. de Jassy **1903.** 126 – 130. 2) Ib. **1.** 359.
3) Ib. **1903.** 179—183; Chem. Centr. **1903.** I, 1063.
4) Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **1903.** März; Chem. Centr. **1903.** II, 1045.

während der Assoziationsfaktor gefunden wurde von Vernon = 4, von Aston und Ramsay = 32, von Vaubel = 2. Feste Stoffe sind oft sehr stark polymerisiert, z. B. NaCl = 50.

Über eine sehr interessante Arbeit von M. Centnerszwer über die kritische Temperatur der Lösungen[1] haben wir zu berichten, welche zeigt, daß ebenso wie Gefriertemp. und Siedetemp. auch die kritische Temp. durch Auflsg. von anderen Stoffen in der betrachteten Fl. geändert wird. Nach Hannay und Hogarth[2] fallen gelöste Substanzen beim Übergang des Lsg-mittels vom fl. in den gasförmigen Zustand beim kritischen Punkt nicht aus, ein Beweis für die Kontinuität der gasigen und fl. Form. Die kritische Temp. wird durch die Anwesenheit des Gelösten geändert. (Das Absorptions-Spektrum ändert sich nicht bei dem Übergang. Vf. bespricht die Literatur über dieses Thema, sowie auch über die Leitf. der Lsgg. oberhalb des kritischen Punktes.) Das die Lsg. enthaltende Röhrchen befand sich in einem Bade von Vasilinöl oder Paraffinöl. Die Messungen an NH_3 als Lsg-mittel mit versch. Stoffen als Gelöstes ergeben eine Erhöhung der kritischen Temp., die der Formel

$$\vartheta = \vartheta_0 + Kn$$

gehorcht. ϑ ist die kritische Temp. der Lsg., ϑ_0 die des Lsg-mittels (= 132,52 ± 0,2 der Wasserstoffskala), n die Konz. (Mol pro 100 g Lsg-mittel) und K eine dem Lsg-mittel eigentümliche Konst. Die letztere ist für NH_3 219. Für SO_2 ergab sich die kritische Temp. zu 157,26° ± 0,2. Hier ergab sich die Konstanz von K noch deutlicher. K ist 724. Die K-Werte verhalten sich wie die Mol-gewichte von $SO_2 : NH_3$. Drückt man also die Konz. in Mol Gelöstes pro 100 Mol Lsg-mittel aus, so ergibt sich Unabhängigkeit der K-Werte (die der Vf. „Konz-koeffizienten der kritischen Temp." nennt) vom Gelösten und dem Lsg-mittel. Zu bemerken ist, daß bei der Mittelwertrechnung von K diejenigen Substanzen unberücksichtigt blieben, die unterhalb der betreffenden Temp. merklich sublinieren, und solche, bei denen Rkk. mit dem Lsg-mittel anzunehmen waren.

Die Theorie hierzu gibt J. H. van't Hoff in einer Arbeit: Molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur[3], in der er von der osmotischen Theorie ausgeht. Die Erwägungen führen zu dem Resultat, daß die relative mol. Erhöhung der kritischen Temp. dem Mol-gewicht des Lsg-mittels proportional sein muß. Leider fehlt es noch an ge-

1) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 742—793; Z. physik. Chem. **46** 427—501.
2) Proc. R. Soc. **29**. 324 (1879) und **30**. 178 (1880).
3) Chem. Weekblad **1**. 93—96; Chem. Centr. **1904**. I, 423; **46**. 427—501.

nügendem experimentellen Material, um die theoretischen Entww. eingehend zu prüfen.

Eine sehr exakte Methode zur Gefrierpunktsbestimmung gibt Theodor M. Richards an in einer Arbeit Gefrierpunkte verdünnter Lösungen[1]. Die Methode, welche Abegg ausgearbeitet hat, um die Fehler bei der Bestimmung des Gefrierpunktes von Lsgg. zu vermeiden, die durch Überhitzung oder Überkühlung, oder überhaupt durch die Temp-trägheit der Fl. verursacht sind, ist zwar exakt, aber so schwer zu handhaben, daß wenig Messungen bisher nach der Methode gemacht sind. Vf. hat deshalb nach einer einfacheren Methode gesucht und beschreibt dieselbe. Den Fehler, der an der trägen Einstellung des Gleichgewichtes liegt, muß man vermeiden können, indem man die Oberfläche vergrößert, mit der sich die beiden Phasen, zwischen denen das Gleichgewicht spielt, nämlich Eis und Wasser, berühren, am besten durch Hinzufügung von viel Eis. Natürlich muß man dann die Fl., in der das Eis schwimmt, analysieren. Vf. beschreibt dieses Verfahren im einzelnen. Mit KCl hat er folgende Werte erhalten:

Konzentration	Erniedrigung	molekulare Erniedrigung	Dissoziationsgrad
0,1259	0,433°	3,42	0,84
0,0944	0,328°	3,48	0,87
0,0387	0,137°	3,52	0,89
0,0309	0,112°	3,59	0,93.

Der letzte Wert 0,93 stimmt sehr gut mit dem von Whetham aus Leitf-Messungen bei 0° gefundenen, 0,93, überein. Zum Vergleich der übrigen Werte fehlt es an Leitf-Messungen bei 0°. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Messungen ist so gut — es kommen in der Tabelle des Vf. keine Ablesungsabweichungen von über 0,001° vor —, daß Vf. die Methode zur Aichung von Thermometern für geeignet hält.

J. Walker und A. J. Robertson verwenden ebenfalls zur Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen in elektrolytischen Lösungen[2] die Roloffsche Methode, um von der Beeinflussung des Gefrierpunktes durch die Badtemp. möglichst unabhängig zu sein. Man läßt die zu untersuchende Lsg. mit sehr viel Eis sich ins Gleichgewicht setzen, und entnimmt dann durch eine Filtervorrichtung (unten erweiterte Glasröhre, die mit Musselin und Filtrierpapier geschlossen ist)

1) Z. physik. Chem. 44. 563—570; J. Am. Chem. Soc. 25. 291—298.
2) Proc Roy. Soc. Edinb. 24. IV, 363—379.

Proben der Fl., deren Konz. durch nachträgliche Analyse genau festgestellt wurde. Zur Ablesung der Gleichgewichtstemp. wurde ein gutes Beckmann-Thermometer mit Mikroskop und Mikrometer benutzt. Das Gefriergemisch wurde in einem geräumigen Vakuumgefäß untergebracht, welches außen mit reinem, geschabtem Eis umgeben war. Die Konvergenztemp. war + 0,04°. Der Rührer bestand aus einem ringförmig gebogenen Glasrohr mit feinen Löchern im Ringteil, durch die mittels Handgebläse Luft geblasen werden konnte; es wurde sowohl durch Luftstrom, wie durch Bewegen des Rohres gerührt. Die gefrierende Mischung bestand aus etwa 80 ccm Lsg. und 45 g nassen Eises, welches sehr sauber und sehr fein geschabt war. Die Thermometereinstellungen waren auf 0,0001° ablesbar. Eine Reihe von annähernd 0,1 n-Essigsäure ergab auf genau 0,1 n umgerechnet 0,1903 mit einer größten Abweichung von 0,0004° von diesem Mittelwert. Unter Berücksichtigung der aus der Leitf. ermittelten Diss. von 1,2% berechnet sich daraus die Mol-depression zu 1,88°, während sie nach den bisher als die besten geltenden Bestimmungen zu 1,85° angenommen wurde. Die Untersuchungen an Chloriden sind an nahezu 0,05 n-Lsgg. gemacht und auf genau 0,05 n umgerechnet. Sie ergaben folgende Mol-depressionen:

	HCl	KCl	NaCl
Walker und Robertson	3,590°	3,493°	3,526°
Barnes	3,597°	3,504°	3,536°
Loomis	3,590°	3,500°	3,531°.

Sie stimmen mit den neuesten Präzisionsmessungen von Barnes und Loomis vorzüglich überein. Mittels der gefundenen Mol-depression 1,88° ergeben sich

die Diss-grade . . .	0,908	0,854	0,874;
aus den Leitff. bei 0°	0,956	0,892	0,877.

Für Malonsäure und NaCl stimmen die so gefundenen Disswerte mit den aus Leitf-Messungen gefundenen gut, KCl und HCl ergaben um 4% zu kleine Werte. Die Divergenz ist im selben Sinne, wie sie für alle starken Elektrolyte bekannt ist.

W. A. Roth beschreibt Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen durch Nichtelektrolyte in konzentrierten wässerigen Lösungen[1]. Die Zahl 1,855° für die Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch Nichtelektrolyte (1 Mol auf 1000 g Wasser) ist zweifellos. Doch häufen sich mit der Ausbildung der Meßmethode die Ausnahmen, die z. B. auch da vorliegen, wo bis zu konz. Lsgg. 1,85 bis 1,86 gefunden wird, denn der Wert 1,855 muß nach der Formel

1) Z. psysik. Chem. 43. 539—564.

von Planck mit wachsender Konz. kleiner werden (z. B. bei 1,2 normaler Lsg. nur noch 1,835° betragen). Die Gründe der Ausnahmen könnten sein: gegenseitige Beeinflussung der Moll., Assoziation derselben (würde zu geringe Erniedrigung hervorrufen), Hydration (besonders bei tiefen Tempp.); superponieren sich zwei dieser Gründe, so werden die Formeln für die Berechnung sehr unhandlich. Vf. behandelt zwei Fälle rechnerisch und macht Bestimmungen an Glukose, Essigsäure, Thioharnstoff, Glykokoll und Chloralhydrat, die sich alle anomal verhalten. Essigsäure gibt infolge der Assoziation zu kleine Erniedrigungen, der Grund ist quantitativ nicht zu ermitteln. Chloralhydrat und Glukose haben zu große Erniedrigungen, vielleicht durch Wechselwirkung der Moll. Konz. Lsgg. von Glukose geben zuerst zu kleine Werte, mit der Zeit aber werden die Lsgg. normal. Vf. stellt Rechnungen an über den von Jahn[1] eingeführten Faktor φ_{00}, der der Wechselwirkung Rechnung trägt. Der Faktor ist bald positiv, bald negativ bei versch. Substanzen, in verd. Lsgg. aber gut konst.

Eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht A. Fedoroff über den Verteilungskoeffizient von Oxalsäure zwischen Wasser und Äther in Gegenwart von Neutralsalzen[2], Kryoskopische Untersuchungen von Oxalsäurelösungen in Gegenwart von Neutralsalzen[3], Elektrische Leitfähigkeit von Oxalsäurelösungen in Gegenwart von Neutralsalzen[4]. In der ersten Arbeit wurde die Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Äther gemessen. Na und K-Oxalat vergrößern die Konz. der Oxalsäure in der wäss. Lsg., so daß hier auf die Bildung von Komplexverbb. zu schließen ist. NH_4Cl verkleinert die Konz. der wäss. Lsg. In der zweiten Arbeit bestimmt Vf. die Gefrierpunkte von $^1/_2$—$^1/_{32}$ äquivalenter Oxalsäure, ferner von NH_4Cl und NH_4-Oxalat. Die Erniedrigung der Oxalsäure durch Zusatz von NH_4-Oxalat ist kleiner als die Berechnung ergibt, was ebenfalls auf Komplexbildung zurückzuführen ist. In der Mischung von Oxalsäure und NH_4Cl verhält sich der Gefrierpunkt additiv. In der dritten Arbeit untersucht Vf. die Leitf.; NH_4Cl vergrößert und NH_4-Oxalat verkleinert die Werte.

Harry C. Jones und Grandland Murray haben die Erniedrigung des Gefrierpunktes von H_2O_2-haltigem Wasser durch H_2SO_4 und Essigsäure[5] gemessen. Der Gefrierpunkt von H_2O_2-Lsgg.

1) Z. physik. Chem. **41**. 267; Jahrb. **9**. 57.
2) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 639—640; Chem. Centr. **1903**. II, 1240.
3) Ib **35** 643—644; Chem. Centr. **1903**. II, 1240.
4) Ib. **35**. 651—652; Chem. Centr. **1903**. II, 1241.
5) Am. Chem. J. **30**. 205—209.

wird durch Salze weniger geändert als der des Wassers[1]. Bei Säuren ist das Gegenteil der Fall, wie Harry C. Jones und Ch. G. Carroll[2] gefunden haben. Vff. prüfen diesen auffallenden Befund nach, und zwar mit Säuren von versch. Diss-grad, H_2SO_4 und CH_3COOH. Der Gefrierpunkt von H_2O_2 wird durch H_2SO_4 stärker erniedrigt, als der des H_2O, und die mol. Erniedrigung steigt mit der Konz. der H_2O_2-Lsg. Danach wird die Säure durch H_2O_2 stärker diss. als durch H_2O, was damit übereinstimmt, daß ersteres die größere DK hat.

Arrhenius[3] hat früher gefunden, daß die Mol-gewichte von Salzen, berechnet aus den Gefrierpunktsmessungen, bei einer Anzahl von Salzen ein Maximum bei einer bestimmten Konz. passieren, um bei größerer Verd. wieder zu fallen. Jones und seine Schüler[4] haben gefunden, daß die Erscheinung sehr häufig ist, und aus ihren Versuchen geschlossen, daß alle hygroskopischen Stoffe diese Eigentümlichkeit haben, und daß die zu große Erniedrigung auf Anlagerung von H_2O an die Moll. des Gelösten zurückzuführen ist. Harry C. Jones und Frederick H. Getmann verfolgten nun in einer Arbeit[5] Die Molekularerniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser, hervorgerufen durch konzentrierte Lösungen gewisser Elektrolyte die Kurve ‚Konz.—Mol-gewicht' bis zu hohen Konzz. und schlossen an die Gefrierpunksmessungen Messungen des Siedepunktes, der Leitf. und der Refraktion an. Zunächst wird durch Tabellen, die von Chambers und Frazer[6] gefunden sind, gezeigt, daß $CuSO_4$, H_3PO_4, HCl, CH_3COONa, CdJ_2, SnJ_2 und $ZnCl_2$ zwischen 0,1 und 0,2 normal, ferner $CdSO_4$, $Pr(NO_3)_3$, $Pr(NO_3)_3 2NH_4NO_3$, K_2CdJ_4 bei 0,2 normal ein deutliches Minimum der Mol-erniedrigung haben; die letzten vier Salze sind von Jones und Caldwell[7] gemessen. — Nach Beschreibung der Methode und der Appp. zu den Gefrierpunktsmessungen und Leitf-messungen gebe Vff. Tabellen von HCl, $LiCl$, NH_4Cl, $NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, HNO_3, $LiNO_3$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, Na_2CO_3, K_2CO_3, H_3PO_4, KH_2PO_4, $NaOH$, KOH; das Material wird an der Hand von Kurven besprochen. Allgemein läßt sich sagen, daß mit Ausnahme weniger Elektrolyte alle untersuchten Stoffe das Minimum

1) Vergl. Jahrb. f. Elektroch. **9**. 75 u. 76.
2) Am. Chem. J. **28**. 284—291.
3) Z. physik. Chem. **2**. 495 (1888).
4) Ib. **12**. 642 (1893); Am. Chem. J. **22**. 5 und 110 (1899); **23**. 89 (1900); Jahrb. **7**. 79.
5) Am. Chem. J. **27**. 433—444; Z. physik. Chem. **46**. 244—286.
6) Am. Chem. J. **23**. 512 (1900). 7) Ib **25**. 349 (1901).

der Mol-erniedrigungen, und zwar fast alle in der Gegend von etwa 0,2 n zeigen. Die Steigerung ist bei den Salzen der Erdalkaligruppe sehr viel größer als bei denjenigen der Alkaligruppe. Die Säuren liegen in der Mitte; Fig. 24 zeigt diese Verhältnisse. Li nähert sich in seinem Verhalten im allgemeinen mehr den Metallen der zweiten Gruppe, was bei den anderen Kurven mehr zum Vorschein kommt als bei Fig. 24. Die Leitf-messungen zeigten keinerlei Unregelmäßigkeit

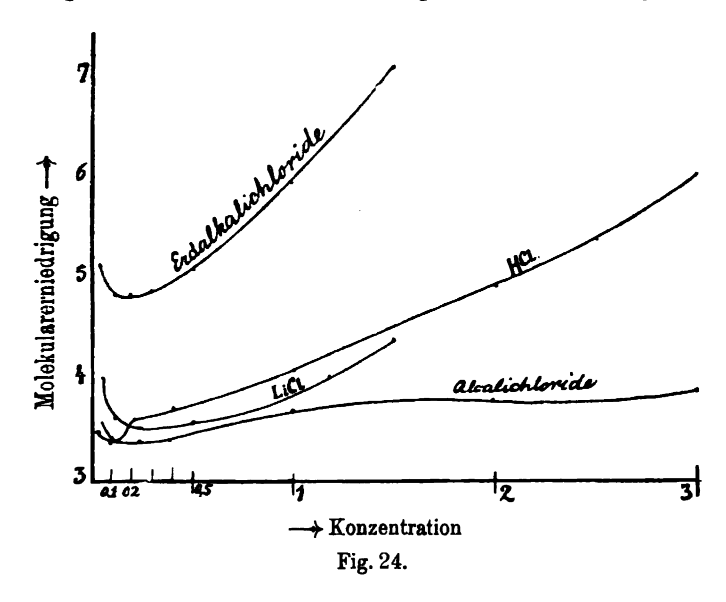


Fig. 24.

bei denjenigen Konzz., wo die Gefrierpunktsmessungen das Minimum ergaben. Die Siedepunktsmessungen zeigten ebenfalls das Minimum, aber bei höherer Konz. als die Gefrierpunktsmessungen, die Refraktionskurven sind gerade Linien. — Vff. haben versucht, ob sich diese Erscheinungen quantitativ durch die van der Waalsche Gleichung ausdrücken lassen, doch zeigte sich, daß die Gleichung hierfür eine vollkommene Umwandlung erleiden müßte. Am besten werden die Beobachtungen durch die oben erwähnte Annahme von Jones erklärt. Es erklärt sich dann auch, daß das Minimum bei den Siedepunktsmessungen bei größerer Konz. liegt, da ja die Hydratbildung bei höherer Temp. abnimmt. Vff. wollen die Untersuchungen auch auf nichtwäss. Lsgg. ausdehnen.

Eine mikroskopische Methode zur Bestimmung von Dampfspannungserniedrigungen und Mol-gewichten beschreibt G. Barger[1]. Wenn

---

1) Chem. News. 87. 222; Proc. chem. Soc. 19. 121—122.

zwei Lsgg. in demselben Lsg-mittel von versch. Dampfdruck nebeneinander geschlossen stehen, so muß die Lsg. mit kleinerem Dampfdruck auf Kosten derjenigen mit größerem an Gewicht zunehmen. Vf. bringt in eine Kapillare Tröpfchen von Lsgg. versch. Dampfdruckes, so daß jeder Tropfen in der Kapillare eine meßbare Scheibe bildet. Nach längerer Zeit vergrößert sich das Vol. der konz. Tropfen, während sich das der verd. verringert. Die Länge der Tropfen wird durch ein Mikrometer gemessen. Durch Anwendung versch. starker Lsgg. erhält man einen Annäherungswert für das Mol-gewicht des Gelösten mit einer Fehlergrenze von etwa 10%. Die Methode dürfte für gewisse Fälle sehr geeignet sein. Ref. möchte dazu bemerken, daß man auch ein Bild von dem Vorgang dadurch erhält, daß man zwei Lsgg. versch. Konz. sehr lange Zeit unter einer dicht schließenden Glocke stehen läßt. Die Zunahme der konz. Lsgg. und die Abnahme der verd. läßt sich durch Wägung verfolgen. Man kann eine einfache Differentialformel über die Gschw. dieses Vorganges aufstellen.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Dampfdruckes von Säurelsgg. beschreibt E. Bogdan (Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Dampftension der Essigsäure in einem Lösungsmittel)[1]. Läßt man einen Stoff A sich zwischen zwei nichtmischbaren Fll. B und C verteilen und bringt einen vierten Stoff D hinzu, der nur in B oder nur in C löslich ist, so ändert sich die Konz. von A, bis die Dampfspannungen wieder gleich sind, woraus man die mol. Lsl-erniedrigung des Stoffes D berechnen kann. Vf. ließ sich Essigsäure zwischen den Fll. Wasser und Benzin oder Wasser und Isoamylacetat verteilen. Als Lsl-erniedriger wurden die Stoffe Äther (3,5), Äthylacetat (3,7), Isobutylacetat (3,3), Isoamylacetat (3,0), Nitrobenzol (0,38), Chloroform (0,28), Toluol (0,14) und Äthylenbromid (0,14) benutzt. Die in Klammern stehenden Zahlen sind die relativen Mol-Lsl-erniedrigungen. Dieselben gehen der mol. Lsl. dieser Stoffe parallel, aber ohne Proportionalität. Vf. schließt aus seinen Versuchen, daß gegenseitige Lsl. zweier Substanzen und Assoziation ihrer Molekeln identisch sind und schließt daraus weiter, daß Lsgg. wirkliche chemische Verb. zwischen dem gelösten Körper und dem Lsg-mittel sind.

Richard Meyer und Paul Jäger[2] beschreiben eine Abänderung des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung von Molekulargewichten, die besonders den Schwierigkeiten, die der Benutzung von Eisessig als Lsg-mittel anhaften, Rechnung trägt. In

1) Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **2**. 302—327; Chem. Centr. **1904**. I, 71.
2) Ber. chem. Ges. **36**. 1555—1560.

Eisessig (mol. Siedepunktserhöhung 25,3) ergab sich normales Molgewicht für Acetanilid, p-Nitrophenol, Azobenzol, o-Phenylensuccinamid, Benzoïn, Pikrinsäure und Fluoran. Anilin hat die mol. Siedepunktserhöhung 32,2; in ihm haben Diphenylamin, Aminoazobenzol, Anthrachinon und Triphenylmethan normales Mol-gewicht.

Eine Modifikation des Landsbergerschen Apparates für Molekulargewichtsbestimmungen beschreibt auch Alfred Lehner[1], die mit dem vorigen den Vorzug verbindet, daß der Heizdampf das Siedegefäß umspült, bevor er in sein Inneres gelangt, und daß das überdestillierte Lsg-mittel kontinuierlich in den Dampfentwickler zurückfließt. Gemessen und von fast normalem Mol-gewicht befunden wurden Naphtalin und α-Nitronaphtalin in Aceton (Mol-Siedep-Erh. 16,7), Naphtalin und Resorcin in Äthyläther (21,1), β-Naphtol und α-Nitronaphtalin in Benzol (26,7), α-Naphtylamin und Salicylsäure in Chloroform (36,6).

Einen Apparat zur Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung beschreibt ferner H. C. Biddle in einer Arbeit über die Bestimmung von Molekulargewichten[2]. Bei 15° sind die Molgewichte von Naphtalin, Zimmtsäure, Salicylsäure und Jod in Äther die normalen (128, 148, 138, 254). In CS_2 untersuchte Vf. Naphtalin (128), Phenanthren (178), Schwefel (256), Phosphor (124), Jod (254). Jod ist trotz der versch. Farbe der Lsg. stets zweiatomig.

Ernst Beckmann hat seinen bekannten App. durch eine Reihe von praktischen Neuerungen verbessert (Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrößen 7.)[3], durch die eine erhebliche Erhöhung der Meßgenauigkeit erreicht ist. Zum Schluß bespricht er die Kritik von Medizinern an seinen Appp., die die Verbesserungen in der neueren Zeit nicht beachtet haben. Speziell wendet er sich gegen Zickel, der den Beckmannschen App. nacherfunden hat, und ihn unter dem neuen Namen „Pektoskop" anpreist.

B. C. Burt bestimmte Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen[4] bei versch. Konzz. und versch. Tempp. mit dem von Innes[5] verbesserten Beckmannschen App. Der Druck kann variiert werden, so daß die H_2SO_4 bei jeder gewünschten Temp. zum Sieden gebracht werden kann. Folgendes sind die Resultate:

---

1) Ber. chem. Ges. **36**. 1105—1110.
2) Am. Chem. J. **29**. 341—352.
3) Z. physik. Chem. **44**. 161—196.
4) Proc. Chem. Soc. **19**. 224; Chem. Centr. **1904**. I, 74.
5) J. Lond. Chem. Soc. **81**. 683.

Konz. der Säure in %	Temp.	Dampfdruck in mm	Konz. der Säure in %	Temp.	Dampfdruck in mm
54,7	131°	637,15	79,57	132,5°	70,2
62,07	131°	497,75	72,88	157°	421.55
72,88	132°	200,25	79,57	157°	182,3

Molekulargewichte in nichtwässerigen Lösungen[1]. — Die molekulare Siedepunktserhöhung von Nitrobenzol[2] haben P. Bachmann und K. Dziewonski bestimmt. Nitrobenzol ist für viele, in anderen Lsg-mitteln schwer lsl. Stoffe ein vorzügliches Lsg-mittel, weshalb es zu Mol-gewichtsbestimmungen derselben sehr geeignet ist. Vff. fanden an reinem Nitrobenzol (Siedepunkt 206°) die mol. Erhöhung zu 50,1°; Biltz fand 46°. Die einzelnen Versuche stimmen recht gut miteinander überein, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln zur Verhinderung des Überhitzens und zur Fernhaltung der Strahlung der Heizung auf den Thermometerfaden angewendet und zur Bestimmung hochsiedende Körper (über 350°) benutzt werden.

Im Anschluß an diese Arbeit weist H. Biltz (Über die molekulare Siedepunktserhöhung des Nitrobenzols[3]) darauf hin, daß er die von ihm früher angegebene Siedekonst. von Nitrobenzol, 46, die nach den Versuchen von Bachmann und Dziewonski nicht stimmt, in seinem Lehrbuch „Praxis der Molekülbestimmung" längst durch die mit der Bachmannschen Zahl 50,1 stimmende Zahl 50 ersetzt hat. Neuerdings hat Biltz übrigens festgestellt, daß die Zahl 50,4 noch mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat als 50,1.

Ernst Beckmann (Gefrier- und Siedeversuche zu Molekulargewichtsbestimmungen)[4] bestimmt zunächst die Gefrierpunktskonstt. des Methylenjodids als Lsg-mittel. Die beiden Modifikationen dieses Stoffes, die bei 4° resp. 4,7° schmelzen, haben die Konstt. 137 bezw. 144. Daraus und aus weiteren Messungen ergibt sich, daß Schwefel das Mol-gewicht S_8, Selen Se_{10}, Phosphor P_4 und Jod J_2 in Methylenjodid haben. Weiter liefert Vf. einen Beitrag zu der Streitfrage, ob man $FeCl_3$ und $AlCl_3$ oder Fe_2Cl_6 und Al_2Cl_6 zu schreiben habe. Siedepunktsmessungen in Äther und Methylalkohol, deren Mol-erhöhungen 21,1 resp. 11,1 sind, gaben das normale Mol-gewicht mit einem Metallatom, also $FeCl_3$ und $AlCl_3$. Bei hohen Konzz. wird das Mol-gewicht etwas größer. Nun haben

1) Eine Anzahl solcher Messungen siehe auf S. 161 bei den App-beschreibungen.

2) Ber. chem. Ges. **36**. 971—974.

3) Ber. chem. Ges. **36**. 1110.

4) Z. physik. Chem. **46**. 853—866.

die obigen Lsg-mittel sämtlich diss. Kraft. Versuche in Br_2 als Lsg-mittel (Konst. = 52°) ergaben das Mol-gewicht Al_2Cl_6. Brombenzoësäure hat in Br_2 ein um 50% zu hohes Mol-gewicht, $SnBr_4$ das normale, ebenso $SbBr_5$ und $AsBr_3$.

L. Rügheimer benutzt mit seinen Schülern zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Metallchloride[1] geschmolzenes Wismutchlorid als Lsg-mittel zu Messungen von Siedepunktserhöhungen. Er findet bei 447°, daß NaCl, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$ und $CuCl_2$ ihr normales Mol-gewicht haben.

Das Molekulargewicht des Schwefels in Lösung[2] behandelt B. Timofejeff. Er fand durch Siedepunktsmessungen das Mol. des oktaedrischen S in Chloroform zu S_6, in CS_2 zu S_8. In Benzollsgg. schwanken die Werte zwischen S_5 und S_{10}.

Auch S. Popoff veröffentlicht kryoskopische Untersuchungen über die verschiedenen Modifikationen des Schwefels[3]. Er bestimmte das Mol-gewicht des S in Dimethylanilin und in Benzol. Die Assoziation des S ist der Konz. proportional. Erst bei der Konz. 0,5 erhielt Vf. die normale Zahl S_6. Es war ohne Einfluß, von welcher Modifikation des S Vf. ausging.

In einer interessanten Arbeit über Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken behandeln K. T. Fischer und H. Alt[4] die Dampfdruckerniedrigung des N durch gelösten O. Zunächst ergab sich für den Siedepunkt des N bei 760 mm Druck der Wert —195,67° C. ± 0,05 und für den Erstarrungspunkt —210,52° C. ± 0,2 bei 86 ± 4 mm Druck. Als absoluter Nullpunkt ist dabei —273,04° C. angenommen. Vff. beschreiben ferner eine Reihe von Dampfdruckkurven bei versch. Drucken und Tempp. Für die Verdampfungswärme fanden Vff. im Mittel 48,9 Kal. (15°-Kal.), wobei die für äußere Arbeit verbrauchte Wärme etwa 4,5 und die für innere Arbeit verbrauchte etwa 44,5 ist. Faßt man fl. Luft als Lsg. von O in N auf, was zweifellos richtig ist, so ergibt die van't Hoffsche Formel für die Siedepunktserniedrigungen, wenn 1 Mol (32 g) O in 100 g N gelöst ist:

$$T - T_0 = \frac{0{,}0198 \times T_0^2}{r},$$

$$T - T_0 = \frac{0{,}0198}{48{,}9} \times 77{,}33^2 = 2{,}44^\circ.$$

1) Ber. chem. Ges. **36**. 3030—3038.

2) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 644—646; Chem. Centr. **1903**. II, 1266.

3) Ib. **35**. 642—643; Chem. Centr. **1903**. II, 1265.

4) Bayr. Akad. **32**. 113—151.

Zunächst zeigt sich, daß der Fehler, der bei den Siedepunktsmessungen des reinen N gemacht ist, weil der O nicht absolut entfernt war, innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Weiter wurden die von den Vff. beobachteten Siedepunktserhöhungen mit den nach van't Hoff berechneten verglichen, und es ergab sich eine ganz außerordentlich gute Übereinstimmung. Dies dürfte eigentlich nicht der Fall sein, weil man es doch nicht mit der Siedepunktserhöhung durch einen nichtflüchtigen Stoff zu tun hat. Nach dem ganzen Verhalten der Lsgg. zu schließen, muß man den N bei genügend tiefer Temp. aus fl. Luft ausfällen und somit ein vollständiges Trennungsverfahren für O und N gewinnen können.

Die Beziehung zwischen Konstitution und kryoskopischem Charakter von Lösungsmitteln besprechen[1] K. Auwers, G. Mann und E. Gierig. Das kryoskopische Verhalten von organischen Lsg-mitteln wird durch den Eintritt bestimmter Substituenten in gesetzmäßiger Weise geändert, wie Auwers früher gezeigt hat. Es wurden nun eine Anzahl Stoffe daraufhin genauer untersucht. Das ausgedehnte tabellarische Material, welches durch Kurvenzeichnungen veranschaulicht wird, ergibt die wichtige Regel, daß Substitutionen, welche beim Eintritt in gelöste Stoffe Assoziation bewirken, beim Eintritt in Lösungsmittel die diss. Kraft erhöhen.

Otto Liebknecht und Erling Nielsen verwenden in ihrer Arbeit Neue Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes geschmolzener Elektrolyte[2] zur Beobachtung des Gefrierpunktes Leitf-messungen. Läßt man fl. Elektrolyte langsam abkühlen und bestimmt von Zeit zu Zeit die Temp. und den Wid. zwischen zwei eingetauchten Kohleelektroden, so bekommt man Kurven, die an dem Punkte, wo das Gefrieren eintritt, scharf aufsteigen. Vff. teilen die Kurven einiger Salzgemische mit. Sie weisen darauf hin, daß man, wenn ein fraktioniertes Auskristallisieren stattfindet, mehrere Schmelzpunkte finden müsse; ihre Kurven enthalten aber stets nur einen, z. B. $2 NaCl + CaF_2$ bei 718, $NaCl + KCl$ bei 604, $1^1/_2 KCl + 1^1/_2 NaCl + {}^1/_2 BaCl_2$ bei 504. Vff. weisen besonders auf die „beachtenswerte“ Übereinstimmung zwischen den Kurven für $KCl + NaF$ (Schmelzpunkt bei 596) und für $NaCl + KF$ (582) hin, obwohl die völlige Übereinstimmung selbstverständlich ist, vorausgesetzt, daß die Schmelze homogen war. Auch erfährt man nicht, ob die gefundenen Punkte nun Schmelzpunkte eines eutektischen Gemisches oder eines der beiden Komponenten sind. Schließlich

1) Z. phys. Chem. **42**. 513—545. 2) Ber. chem. Ges. **36**. 3719—3721.

dürfte die Aufstellung der Kurve ‚Zeit/Temp.' beim Abkühlen oder Schmelzen, wie sie ja allgemein für die Schmelzpunktsbestimmung üblich ist, doch wohl einfacher sein, weil man da nur Temp-bestimmungen, und nicht auch Leif-messungen vorzunehmen braucht.

Dissoziationstheorie. — Eine lebhafte Diskussion hat sich auf der diesjährigen Versammlung der American Electrochemical Society über das Für und das Wider der Diss-theorie entwickelt. Viel ist bei dieser Diskussion nicht herausgekommen, wie es ja stets bei derlei Diskussionen zu sein pflegt. So lange man keine Beweise für die Unmöglichkeit der Richtigkeit ihrer Grundlagen anführt, werden die Anhänger der Theorie sich dieses außerordentlich nützliche Hilfsmittel nicht entgehen lassen. Das ist auch in genannter Diskussion nicht der Fall gewesen. Was dort gegen die Theorie gesagt wurde, beruht zum größten Teil auf einem unrichtigen Verständnis derselben, oder fußt auf Versuchen, für deren Erklärung die Theorie versagt. Das Beispiel der sog. Gefrierpunktsminima (vgl. S. 159) zeigt so recht, wie häufig gerade die scheinbar schwerwiegendsten Angriffspunkte die stärksten Verteidigungsstellen werden können, wenn man sich nur bewußt bleibt, daß die Theorie wie alles menschliche Machwerk keine absolut vollkommene, sondern eine zu verbessernde ist. Wenn genannte Diskussion ihr Anhänger geworben hat, so ist es den einleitenden Vorträgen von Röber und Bancroft zu danken.

E. F. Röber erinnert in seinem Vortrag (Theoretische Eigenschaften der freien Ionen in Lösungen)[1] an den Brauch, physikalische Analogieen oder mechanische Modelle zu benutzen, um eine Reihe von Tatsachen durch eine andere bekannte Reihe von Tatsachen zu illustrieren. Diese Methode ist in der physikalischen Wissenschaft verbreitet, und die Diss-theorie sollte von demselben Standpunkt betrachtet werden als eine Verdeutlichung der Phänomene in elektrolytisch leitenden Lsgg. durch die Annahme wandernder Ionen, denen die zu den Tatsachen passenden Eigenschaften beigelegt werden. Redner bespricht die Geschichte der Theorie, indem er die Arbeiten von Faraday, Hittorf, Kohlrausch, Nernst kurz inhaltlich verfolgt. Aus der Thermodynamik allein kann man keine neuen Eigenschaften der Ionen ableiten, man macht deshalb besondere Annahmen für verd. Lsgg., die ihren Ausdruck in den Gleichungen der Energie, Vol. und Entropie finden. Diese Annahmen geben für unendlich verd. Lsgg. Resultate, die durchaus mit

---

1) Trans. Am. Electroch. Soc. 4. 159—173.

den Tatsachen harmonieren. Alle Unstimmigkeiten beschränken sich auf konz. Lsgg. Ungeklärt bleibt, warum die Bestimmung des Diss-grades versch. Werte gibt, je nach der Bestimmungsmethode. „Die Ionen sind ein Werkzeug für wissenschaftlichen Fortschritt, und ein Werkzeug sollte nicht für unbrauchbar erklärt werden, weil es nicht vollkommen ist.“

Ein zweiter einleitender Vortrag wurde von Wilder D. Bancroft[1] (Augenblicklicher Stand der elektrolytischen Dissoziationstheorie) gehalten. Seit die Diss-theorie die chemische Welt in stürmische Bewegung gebracht hat, werden Untersuchungen in zwei Richtungen gemacht: die einen suchen die Anwendung der Theorie auszudehnen, die anderen ihre Anwendungsgrenzen festzustellen. Zu letzteren gehört Kahlenberg. Die Untersuchungen haben das gemeinsame Resultat, daß die Gesetze der Diss-theorie nur für unendlich kleine Konzz. exakt gelten. Die Gegner sind aber bisher nicht imstande gewesen, eine andere exaktere Theorie aufzustellen. Vf. ist der Ansicht, daß man die Ionen nicht nur mit Gasen vergleichen dürfe, sondern auch ihren fl. Zustand beachten solle. Es kommt darauf an, ob die Verdampfungswärme des Wassers dieselbe bleibt, wenn es konz. Lsgg. bildet. Ist das nicht der Fall, so bleibt wahres und scheinbares Mol-gewicht nicht dasselbe, und es ist möglich, daß $NaCl$ in Wasser sich ebenso verhält wie Na in Hg, welches auch anomales Mol-gewicht hat.

In der Diskussion stellt Reed eine Reihe von Behauptungen auf, die, seiner Ansicht nach, die Diss-theorie unmöglich machen. Elektrisch versch. geladene Körper müssen stets eine Quelle von Energie sein. Man brauche aber im Gegenteil Energie, um die geladenen Ionen aus dem geladenen Zustand in neutrale Stoffe zu überführen. Die Bemerkung von Haber, daß Atome eine höhere chemische Energie haben als Ionen, läßt Reed nicht gelten. Er stellt dagegen den vom Ref. nicht verstandenen Satz: „Wie können denn der Elektrolyt oder seine Konstituenten, die geladenen Ionen, elektrische Ladungen aufgeben, d. h. elektrische Energie an einen Körper außerhalb des Elektrolyten abgeben, indem sie entladen werden?“ — Als zweiten Punkt führt Reed die geschmolzenen Salze an. In denselben seien elektrochemische Vorgänge möglich, auch wenn man keine Lsg., sondern eine einfache Fl. habe. Reed vergißt, daß die Lsg-mittel nicht nur auf fremde, sondern auch auf ihre eigenen Moleküle diss. wirken, wie denn auch die Eigenleitf. der reinen Lsg-

1) Trans. Am. Electroch. Soc. 4. 175—192.

mittel um so größer ist, je größer ihre diss. Kraft anderen Stoffen gegenüber. — Reed beschuldigt die Diss-theorie der Annahme, daß das Bedürfnis zur Auflsg. eines Metalles von der Fl. unabhängig sei, wenn nur keine Metallionen in der Lsg. sind. „Dann müßte Zn sich in allen Säuren mit der gleichen Leichtigkeit auflösen." Er vergißt, daß die Auflsg. des Zn in Säuren nicht nur von der Konz. des $Zn^{\cdot\cdot}$ in der Lsg. abhängt, sondern daß dabei H_2 entsteht, und daß die Energie der Rk. $2H^{\cdot} \rightarrow H_2$ von der Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen abhängt, und daß ferner hier, wie in allen Naturerscheinungen das Ohmsche Gesetz gilt, d. h. daß neben der Energie auch der Wid. für die Rk-gschw. maßgebend ist.

Lidbury: Die Frage über die Eigenleitf. reiner Substanzen ist zugunsten der Diss-theorie entschieden. Ein Beispiel ist die gute Übereinstimmung der Bestimmungen des Diss-grades des H_2O nach versch. Methoden. Ein anderer Einwand, den Reed gemacht hat, betrifft die schnellen Rkk. in nicht leitenden Lsgg. Lidbury schließt sich Roeber an, daß man den Satz: „Ionenrkk. verlaufen sehr schnell", nicht umkehren dürfe.

Reed beschreibt in der Diskussion einen Versuch über Konzänderungen in Elektrolyten. Er teilt eine Zelle durch zwei Diaphragmen in drei Teile. Ein Raum enthält die Cu-Anode und eine fließende $CuSO_4$-Lsg. Der mittlere und der Kathodenraum enthalten H_2SO_4 von derselben Dichte wie die $CuSO_4$-Lsg. Wenn Strom fließt, so wird im mittleren Raum die Dichte der Lsg. größer, ebenso das Vol. Reed meint, das wäre ein Widerspruch gegen die Diss-theorie. Ref. meint das Gegenteil. Auf der Kathodenseite werden $H^{\cdot}$-Ionen entladen, SO_4''-Ionen wandern fort, also wird die Lsg. dort dünner. Auf der anderen Seite wandern $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in die Mittelschicht mit einer größeren Gschw., als ihnen eigentlich zukommt, denn sie müssen mit den vorauseilenden $H^{\cdot}$-Ionen Schritt halten. Die Überführungszahl des Kations ist dort also größer, als dem $CuSO_4$ allein zukommen würde. Es wandert also mehr $Cu^{\cdot\cdot}$ hinein, als SO_4'' austritt, folglich reichert sich die Mittelzelle auch an $CuSO_4$ an. Die Dichte der Anodenlsg. würde durch die Anodenauflsg. gemäß dem Faradayschen Gesetz, abzüglich der durch Überführung fortgewanderten $CuSO_4$-Menge ebenfalls zugenommen haben, wenn Reed dort nicht immer frische Lsg. zugeführt hätte. Außerdem haben diese Versuche, wie Lidbury bemerkt, mit der Diss-theorie wenig zu tun.

W. Lash Miller hat mit Essigsäure Überführungsmessungen gemacht, die nicht mit der Theorie übereinstimmen. Nach seinen Messungen müßte das CH_3COO-Ion halb so schnell wandern, als das

H'-Ion, nach den bekannten Zahlen wandert es $^1/_5$ so schnell; Annahme von Störungen durch Anwesenheit komplexer Ionen, wie beim $CdCl_2$, ist ausgeschlossen, weil die Leitf. der Essigsäure mit dem Ostwaldschen Gesetz stimmt. Vf. bemerkt: „I am not anxious to overthrow the Dissociation theory — it is very handy in giving lectures (Laughter and Applause) — I have looked for some other explanation.“ Diese Erklärung ist, daß man es in der Essigsäurelsg. mit einem anderen Lsg-mittel zu tun habe, nämlich einem Gemisch von Essigsäure und Wasser. Das ist wohl richtig, aber in der $^1/_{10}$ und $^1/_2$ n. Lsg., wie Vf. sie benutzt hat, ist der Einfluß der das Lsg-mittel verändernden CH_3COOH-Moll. kein so großer und macht sich erst oberhalb 0,5 n. bemerkbar. Das Richtige ist, daß man überhaupt nur dann die Berechnung anstellt, nachdem man sich über den Anodenvorgang vergewissert hat. Man bekommt nämlich andere Analysenresultate, wenn die Essigsäure dort durch Wasserzers. zurückgebildet wird, als wenn sie CO_2 und C_2H_6 gibt. Welche von beiden Rkk. vorzugsweise stattfindet, hängt von Konz. und Stromdichte ab. Vielleicht hat Miller das berücksichtigt, aber er sagt darüber nichts, so daß man seinen Einwand gegen die Theorie nicht prüfen kann.

H. S. Carhart: Die Diss-theorie ist eine ausgezeichnete Arbeitshypothese, aber man darf sich nicht den Einwänden verschließen. Dazu rechnet Redner besonders die Frage, woher die Energie kommt, die an der Diss. beteiligt ist. (So kann man aber auch bei allen Rkk. fragen, ohne daß Carhart Antwort darauf geben könnte.) Redner wendet ferner ein, daß die quantitativen Messungen nur annähernd mit den Forderungen der Theorie stimmen. (War dasselbe nicht auch mit dem Gay-Lussacschen und anderen Gesetzen der Fall?) Carhart meint ganz richtig, daß sie wahrscheinlich im Lauf der Zeit verbessert werden würde.

Hieran schließt Joseph W. Richards einen Vortrag an: The Thermochemistry of the Theory of Electrolytic Dissociation[1]. Weil die Diss-wärme, ein Teil der Lsg-wärme, so sehr versch. von der Verbindungswärme sei, dürfe man den Ionenzustand nicht als einen Zustand der die Ionen bildenden freien Elemente auffassen, sondern als einen besonderen Zustand der schon vereinigten Elemente, und zwar ist der Zustand in verd. Lsg. der vollkommenste Grad der Vereinigung. Die Wärme, die frei wird, wenn ein Element von dem freien elementaren Zustand in den verbundenen (d. h. Ionenzustand)

1) Trans. Electroch. Soc. 137—150.

übergeht, ist eine Naturkonst. des Elementes; vereinigt man zwei Elemente mit Wasser zu einer wäss. verd. Lsg., so braucht man nur ihre „thermochemischen Konstt." zu addieren. Vf. hat solche Konstt. ausgerechnet; wir geben einen Teil derselben hier wieder (sie beziehen sich auf das Mol, nicht auf das Äquivalent):

Li, fest	$= Li^{\cdot}$	+ 62000 Kal.,	Ag, fest	$= Ag^{\cdot}$	— 26200 Kal.,
K „	$= K^{\cdot}$	+ 61000 „	Au „	$= Au^{\cdot\cdot\cdot}$	— 93600 „
Na „	$= Na^{\cdot}$	+ 56300 „	H_2-Gas	$= 2H^{\cdot}$	— 1800 „
Rb „	$= Rb^{\cdot}$	+ 61100 „	$H_4 + N$, Gas	$= NH_4^{\cdot}$	+ 32500 „
Sr „	$= Sr^{\cdot\cdot}$	+ 115600 „	$Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung	$= Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	— 12100 „
Ca „	$= Ca^{\cdot\cdot}$	+ 107000 „	O_2-Gas .	$= 2O''$	+ 86400 „
Mg „	$= Mg^{\cdot\cdot}$	+ 106800 „	Cl_2 „	$= 2Cl'$	+ 80600 „
Mn „	$= Mn^{\cdot\cdot}$	+ 48000 „	Br_2 „	$= 2Br'$	+ 66400 „
Zn „	$= Zn^{\cdot\cdot}$	+ 32600 „	J_2 „	$= 2J'$	+ 28200 „
Fe „	$= Fe^{\cdot\cdot}$	+ 20000 „	F_2 „	$= 2F'$	+ 107600 „
Cd „	$= Cd^{\cdot\cdot}$	+ 14600 „	Se, fest	$= Se''$	— 34000 „
Ni „	$= Ni^{\cdot\cdot}$	+ 13600 „	S „	$= S''$	— 8400 „
Tl „	$= Tl^{\cdot\cdot}$	+ 2000 „	$O_2 + H_2$, Gas	$= 2OH'$	+ 112200 „
Sn „	$= Sn^{\cdot\cdot}$	+ 2000 „	$S_2 + H_2$	$= 2SH'$	+ 8600 „
Pb „	$= Pb^{\cdot\cdot}$	— 1000 „	$S + 2O_2$	$= SO_4''$	+ 215800 „
Cu „	$= Cu^{\cdot\cdot}$	— 17600 „	$N_2 + 3O_2$	$= 2NO_3'$	+ 99400 „
Pt „	$= Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	— 81400 „	$2C + 3O_2$	$= 2CO_3''$	+ 333400 „
Hg, flüss.	$= Hg^{\cdot\cdot}$	— 41000 „		u. a. m.	

Als Basis liegt diesen Zahlen der Wert $Hg = Hg^{\cdot\cdot} - 41000$ zugrunde, der nicht ganz sicher ist; sollte er sich als anders herausstellen, so würden die Zahlen sich alle um denselben Betrag ändern. Vf. meint nun, daß, wenn die Elemente an den Elektroden bei der Elektrolyse abgeschieden werden, die zur Absch. nötige EMK aus den Zahlen sich ergibt. Die Folge wäre, erstens, daß Li ein stärkeres Metall ist, als Na und K, was nicht stimmt, zweitens, daß die Temp. keinen Einfluß auf die Zers-spannung hat, was nicht richtig ist, drittens, daß die Konz. keinen Einfluß auf diese hat, was nicht zutrifft, und viertens, daß die meisten bisherigen Messungen über Potentiale und Polarisationen falsch wären, was sich auch bestreiten läßt. Vf. sucht die von der Diss-theorie gegebene Erklärung dafür, daß die Neutralisationswärmen dieselben sind, welcher Natur auch Säure und Base sind, wenn sie nur völlig diss. sind (Vereinigung von $H^{\cdot}$ und OH' zu H_2O), durch folgende Auffassung entbehrlich zu machen: In den Lsgg. von NaOH und HCl sind Na, OH, H und Cl im „Verbindungszustand" (combined condition). Bei der Mischung bleiben sie in demselben, auch H und OH, bloß daß letztere beiden aus dem gasförmigen (osmotisch wirksamen) Zustand, wie man ihren gelösten Zustand auffassen müsse, in den fl. Zustand des Wassers

übergehen. Vf. sucht seine Auffassung durch eine Rechnung zu belegen, die aber auch kein einwandsfreier Beweis für seine Theorie ist.

Abgesehen von dieser Diskussion sind eine Reihe von Vorträgen gehalten worden, die sich mit der Brauchbarkeit der Theorie beschäftigen. So gibt A. Crum Brown in einem Vortrag (Die Ionen der Elektrolyse)[1] folgende treffende Charakteristik der Theorie: „Es ist mir manchmal die Frage gestellt worden: Glauben sie denn eigentlich, daß sie wahr ist? Meine Antwort darauf ist, daß ich sie für eine Theorie von eminentem Nutzen halte. Sie hat zu sehr viel höchst wertvoller, experimenteller Arbeit geführt; sie hat es uns ermöglicht, Dinge zu gruppieren, die ohne ihre Hilfe sehr wenig miteinander zusammenzuhängen schienen; sie hat zu der Diskussion von Problemen geführt, die ohne ihre Hinweisung kaum jemand eingefallen wären. Sie hat nicht den Anschein, erschöpft zu sein, und ich erwarte in der Zukunft noch viel Gutes von ihr; daher bin ich bereit, sie als Führer zu nehmen. Ich sehe sie aber nicht als einen unfehlbaren Führer an; einen unfehlbaren Führer können wir nicht verlangen, brauchen wir ja auch nicht in den physikalischen Wissenschaften. Für sie kann man ein langes Leben voraussehen; wenn dem so ist, so können wir darüber ganz sicher sein, daß sie Modifikationen erleiden wird, denn soll sie wirken, so wird auf sie gewirkt werden.“

Harry C. Jones gibt in einer Veröffentlichung What Physical Chemistry has done for Chemistry?[2] eine kurze Zusammenstellung der Fakta, die die Nützlichkeit der Theorie zeigen.

W. C. D. Whetham bespricht kritisch Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation[3] und die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Man wird vielleicht zu einer quantitativen Berechnung der Abweichungen in konz. Lsgg. kommen können, wenn man die nichtdiss. Moll. als kleine Magnete betrachtet, die sich in der vierten Potenz ihres Abstandes beeinflussen, die Ionen dagegen als elektrische Massen, die proportional der zweiten Potenz ihres Abstandes aufeinander wirken. Solche Beeinflussungen, die der Vf. „interionische“ Kräfte nennt, beginnen von der Konz. ab merkbar zu werden, wo die Abweichungen zwischen Leitf.- und Gefrierpunktsbestimmungen erheblich werden. Die Abweichungen der nichtwäss. Lsgg. von den

1) Proc. Roy. Inst. of Gr. Brit. Vortrag vom 31. März 1903; Z. phys. Chem. **43**. 121.

2) J. Frankl. Inst. **156**. 525—532.

3) Phil. Mag. (6) **5**. 279—290.

Diss-gesetzen sind vielleicht einer ausgedehnteren Komplexbildung zuzuschreiben; es fehlt hier aber zu einer Theorie an Zahlenmaterial.

In einem anderen Artikel: Der gegenwärtige Stand der Theorie der Elektrolyse[1], gibt W. C. Dampier Whetham eine übersichtliche Zusammenstellung der Gesetze der elektrolytischen Leitung.

W. Roth, Der jetzige Stand der elektrolytischen Dissoziationstheorie[2]. Geschichtliche Zusammenstellung über die Entwicklung der Diss-theorie mit besonderer Berücksichtigung der theoretisch noch nicht erklärten Beobachtungen. Insbesondere bespricht Vf. eingehend die Kontroverse zwischen Arrhenius, Nernst, Jahn usw. über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Diss. starker Elektrolyte.

Auch A. Sokolow (Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse von der Elektrolyse[3]) gibt eine Übersicht über die Theorie. Es werden die Gesetze der Elektrolyse eingehend geschildert und zwar vorzugsweise für wäss. Lsgg.

K. Arndt[4] stellt die neueren Arbeiten zusammen, insbesondere die Kontroverse über das Ostwaldsche Verd-gesetz.

Kleiner Beitrag zum Studium der Ionenlehre[5] nennt M. C. Schuyten die Bestimmung der Dichte eines Gemisches von $2C_{11}H_{12}ON_2 + CdCl_2$ und diejenige einer Lsg. der fertigen Verb. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2CdCl_2$. Die Dichte der ersteren ist kleiner. Schüttelt man mit Chloroform, so scheidet sich aus der Lsg. des Gemisches mehr Alkaloid aus, und zwar um so mehr je größer die Verd. Die Komponenten vereinigen sich um so schwerer zu der entsprechenden Verb., je verd. die Lsgg. des Gemisches sind. Das Amin der Verb. verhält sich anders als dasjenige des Gemisches. Vf. glaubt die Beobachtungen auf eine Ionisierung zurückführen zu können.

Max Reinganum (Zum Mechanismus elektrochemischer Produkte[6]) sucht die Helmholtzsche Theorie über die Mol-bildung

$$H^{\cdot} + H' = H_2$$

die eine Reihe von Unwahrscheinlichkeiten enthält, dadurch zu ver-

1) Chem. N. 88. 78—79, 86—89; Electroch. Ind. 1. 411—414; Vortrag vor der Faraday Soc. 30. Juni 1903; Electrician 51. 1001—1005.

2) Z. phys. u. chem. Unt. 16. 214—219; Beibl. Ann. Phys. 28. 366.

3) J. d. russ. phys.-chem. Ges. 35. Phys. T. 17—104; Beibl. Ann. Phys. 27. 859.

4) Verh. des Ver. z. Förd. d. Gewerbefleißes 1903. 415—422.

5) Verh. vom 10. Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congress in Gent. 27. Sept. 1903. 5ff; Chem. Centr. 1904. I, 139.

6) Ann. Phys. (4) 10. 354—359.

vollkommnen, daß er den Atomen eine doppelte Ladung zuschreibt. Die Gleichung der elektrolytischen Diss. wäre dann

$$H^{\cdot\prime}Cl^{\prime\prime} = H^{\cdot} + Cl^{\prime\prime}.$$

Die Elektrolyse bestände dann darin, daß die Chlorionen ihre überschüssigen negativen Ladungen abgeben, und sich zu $Cl^{\cdot\prime}Cl^{\cdot\prime}$ vereinigen. Der Übergang der einen negativen Ladung auf das Cl-Atom ist schon im undiss. Zustande vor sich gegangen, so daß die Diss.

$$H^{\cdot}Cl^{\cdot\prime\prime} = H^{\cdot} + Cl^{\cdot\prime\prime}$$

zu schreiben wäre; hieraus würde sich ein Unterschied zwischen echten Verbb. $B^{\cdot}S^{\cdot\prime\prime}$ und Atomvereinigungen $Cl^{\cdot\prime}Cl^{\prime}$ oder $Na^{\cdot\prime}K^{\prime}$ ergeben. Vf. bespricht einige elektrochemische und ergochemische Fragen an der Hand dieser Auffassung.

Louis Kahlenberg[1] bestimmt in einer Arbeit über die Wirkung von metallischem Magnesium auf wässerige Lösungen die Auflsg-gschw. von Mg in versch. Lsgg. durch Beobachtung der in einer bestimmten Zeit entw. Menge H_2. Es wurden untersucht: Wasser, Lsg. von Alkohol, Glyzerin, Rohrzucker, Mannit, Harnstoff, NaCl, $NaHSO_4$, ferner Lsgg. von KCl, H_2SO_4, HCl und versch. Mg-Salze. Vf. gibt eine große Reihe von beobachteten Einzelheiten an und sucht sie durch seine Theorie von der Verb. des Gelösten mit dem Lsg-mittel zu erklären. Als Beweis zieht er z. B. heran, daß die EMK von Mg gegen die Lsgg. in demselben Grade variiert wie die Auflsg-gschw. des Mg in denselben Lsgg. Viele der Versuche lassen sich ohne weiteres mit Hilfe der Disstheorie erklären, wenn man berücksichtigt, daß die Auflg-gschw. einmal von der Konz. des $Mg^{\cdot\cdot}$ abhängt, diese aber wieder versch. ist, je nach dem Grade, bis zu welchem das gebildete $Mg^{\cdot\cdot}$ von anderen Ionen zu einem Komplex addiert wird. Zweitens aber ist zu berücksichtigen, daß der Wid. des Vorganges ein sehr versch. sein kann, je nachdem, ob die etwa gebildete, schwerlsl. Mg-Verb. an dem Mg haftet, oder aber mehr oder weniger leicht von der umgebenden Lsg. hinweg gelöst wird. Schließlich tritt noch als weitere Komplikation ein, daß die Stärke der H_2-Entw. an sich ebenfalls von Einfluß auf die Auflsg-gschw. ist, da, je stärker dieselbe ist, desto leichter durch sie das Metall von der schwerlsl. Verb. befreit wird, wodurch der Lsg. immer neue Angriffsstellen an dem Metall bloßgelegt werden. Man sieht daraus, daß der Vorgang derartig kompliziert ist, daß mit einer Erklärung mit Hilfe der Diss-theorie nicht früher herangetreten werden darf, ehe man nicht die Konstitution

1) J. Am. Chem. Soc. 25. 380—392.

der Lsgg. kennt, d. h. die Komplexbildung und die $Mg^{\cdot\cdot}$-Konz., und ehe man nicht ferner Genaueres über die schützende Schicht auf dem Mg-Metall erfahren hat. Außerdem ist natürlich auch das Augenmerk auf die $H^{\cdot}$-Konz. zu richten, denn die freie Energie des Auflsg-vorganges hängt ja auch wesentlich von ihr ab.

Zu teilweise ganz anderen Resultaten gelangen in einer Untersuchung (Die Wirkung von metallischem Mg auf wässerige Lösungen) Charlotte F. Roberts und Louise Brown[1]. Danach wirkt Mg auf destilliertes Wasser überhaupt nicht ein, wenn das Wasser durch Kochen von den Gasen befreit ist, wohl aber auf undestilliertes und gashaltiges Wasser. Die Chloridlsgg. der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie von Mg (wahrscheinlich auch die Alkalisulfate und $MgSO_4$) wirken so, daß zeitweise der Rk-verlauf von der Konz. des Salzes abhängig ist. Eine vollkommene Proportionalität konnte aber nicht nachgewiesen werden. Sehr schwache Lsgg. von HCl und $HClO_4$ wirken sehr langsam auf Mg. Die Chloride wirken erheblich schneller als die Sulfate. Die Gschw. der Einwirkung von Chloridlsgg. entspricht der Reihenfolge Mg, Ba, Sr, Ca, Na und K. Zweifellos sind diese Erscheinungen durch Bildung komplexer Salze zu erklären. Merkwürdig jedoch ist, daß die Reihenfolge unter den Erdalkalien Ba, Sr, Ca ist, während sie bei den Alkalimetallen Na, K ist. In einem Falle ist das Metall von der größeren Elektroaffinität das wirksamere, im anderen Falle das unwirksamere, was mit der Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer nicht übereinstimmen würde. Man muß allerdings berücksichtigen, daß die Gschw. der Auflsg. des gebildeten MgO eine erhebliche Rolle spielen kann.

Eine eingehende Literaturübersicht nebst eignen Versuchen über den Einfluß des H_2O auf Rkk. gibt Harrison Eastman Patten[2] in einer Untersuchung Wirkung von Salzsäurelösungen in verschiedenen Lösungsmitteln auf Metalle. Vf. legt zunächst fälschlicherweise der Diss-theorie die Forderung unter, daß Feuchtigkeit zur Bildung von Ionen und diese zum Zustandekommen von Rkk. die Bedingung sine qua non sind. Seine Versuche betreffen die Einwirkung von HCl, gelöst in $CHCl_3$, C_2H_5Cl, CCl_4, C_6H_6, $SiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, S_2Cl_2, $SOCl_2$, auf die Metalle Mg, Al, Cr, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Pb, Cd, Sn, Bi, Cu, Ag, Sb, Au, Pt, As, Te und Pd. Die Versuche lassen keine einheitlichen Schlüsse zu. So wird Zn von HCl in Benzol angegriffen, wiewohl das $ZnCl_2$ in Benzol nicht lsl. ist; die Leitf. steht mit der Auflsg. anscheinend

1) J. Am. Chem. Soc. 25. 801—809. 2) J. Physic. Chem. 7. 153—189.

in keiner Beziehung, weil die Rk. eintritt, auch wenn die HCl-Lsg. nichtleitend ist. Die Art des Angriffs ist sehr versch., entweder bleiben die Stoffe ungeändert, oder sie werden angegriffen, und zwar entweder ohne Gasentw. korrodiert oder unter stürmischer H_2-Entw. gelöst. Die Ggw. von Feuchtigkeit ist nicht immer nötig. Ira Remsen hat früher auf der Amer. Chem. Soc. erklärt, daß die H_2-Entw. durch HCl mit Zn in Benzol nur wenige Minuten andauere, bis das vorhandene Wasser verbraucht sei. Er meint, daß das Wasser nur das an der Oberfläche befindliche $ZnCl_2$ entferne, wodurch neue Flächen zum Angriff frei würden. Vf. hat den Versuch mit größter Vorsicht wiederholt, und eine 5 Std. dauernde H_2-Entw. konstatiert; die Rk. hält unter gewissen Bedingungen um so länger an, je trockner das Rk-gemisch ist. Mg wird unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen.

Gustave Fernekes[1] kommt in einer Arbeit Wirkung von Natrium- und Kaliumamalgam auf verschiedene wässerige Lösungen zu dem Resultat, daß es mit der Diss-theorie nichts ist, sondern daß die Kahlenbergsche Theorie von der Verb. von Gelöstem und Lsg-mittel das Richtige trifft. Die Begründung dieses Urteils entnimmt Vf. seinen Versuchen über die Einwirkung von Amalgamen auf versch. wäss. und organische Lsgg., auch solcher, die nicht leiten.

Betreffs einer Arbeit von Rudolf Mewes, Die Rolle des Kohäsionsdruckes des Dopplerschen und des Weberschen Grundgesetzes in der Theorie der Elektrolyse[2] müssen wir uns mit der Erwähnung begnügen, weil die mathematischen Spekulationen derselben durch keine experimentellen Versuche gestützt werden, sich auch nicht in kurzem Auszuge wiedergeben lassen. Die Diss-theorie wird wie immer vom Vf. bekämpft, diesmal aber in einer Weise, die zu erkennen gibt, daß er sie nicht verstanden hat.

Anwendung der physikalischen Chemie auf Physiologie und Medizin.

Wir beginnen dieses Kapitel mit einem Vortrag von Wilder D. Bancroft Über einige Anwendungen der Dissoziationstheorie auf Medizin und Biologie[3]. Vf. gibt zunächst eine elementare Übersicht über die Annahmen der Diss-theorie und führt einige Beispiele aus der reinen Chemie an, welche den großen Wert der Theorie für chemische Forschung zeigen. Ein hübscher

1) J. Physic. Chem. **7**. 611—639.
2) Elektroch. Z. **10**. 137—140, 159—165.
3) Electroch. Ind. **1**. 305—307.

Vorlesungsversuch zur Demonstrierung der Farbänderung ist folgender: Bringt man eine rosa Kobaltlsg. und eine grüne Nickellsg. in zwei parallele Glasgefäße und stellt sie hintereinander, so bekommt man beim Durchblicken die einfache Mischfarbe, die auch bleibt, wenn man sie zusammengießt, vorausgesetzt, daß beide Lsgg. genügend verd. sind. Bringt man dagegen eine blaue Kupferchloridlsg. in ein Gefäß und eine farblose Salzsäurelsg. in ein anderes, so ist das durch beide hindurchfallende Licht blau; gießt man sie jedoch zusammen, so entsteht nicht die Mischfarbe, sondern die durch die Zurückdrängung der Diss. erklärliche grüne Farbe. — Sodann bespricht Vf. die Wahrscheinlichkeit, daß die meisten physiologischen Rkk. Ionenrkk. sind, wie z. B. für gewisse Bazillen Quecksilberchlorid giftig ist, nicht dagegen das Quecksilbercyanid, welch letzteres nur äußerst wenig Hg-Ionen enthält. Ferner bespricht Vf. die Beschleunigung der Zuckerinversion durch $H^{\cdot}$. Solche katalytischen Rkk. gibt es bekanntlich sehr viele, und dazu gehören auch die Verdauungsrkk. im Magen. Auch die Verdauung von Albumen ist proportional der $H^{\cdot}$-Konz., deshalb kann auch HCl in bezug auf ihre Verdauungsbeförderung nicht durch Essigsäure ersetzt werden, denn die Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen der letzteren ist 3—400 mal so klein. Würden wir in unserem Magen Essigsäure statt der Salzsäure haben, so würde, wie Vf. sich ausdrückt, ein reichhaltiges Erntedankfestessen noch bis Weihnachten vorhalten. Eine weitere interessante Frage ist, wodurch die HCl im Magen entsteht. Ein Physiologe, den Vf. gefragt hat, zog die Lebenskraft zu Rate, d. h. er nahm an, daß gewisse Zellen die Eigenschaft haben, der schwächeren CO_2 Gewalt über die stärkere HCl zu erteilen, daß sie diese aus ihren Salzen austreibe. Die Erklärung dagegen ist folgende: Haben wir NaCl und eine schwache Säure zusammen eingeschlossen in ein Gefäß, welches der Diffusion nach außen einen Wid. entgegensetzt, so diffundieren die am schnellsten wandernden Ionen voraus, und zwar sind dies die $H^{\cdot}$- und die Cl'-Ionen, d. h. es diffundiert am schnellsten HCl. Ähnlich so verhält es sich mit den Wänden der Zellen. Vielleicht sind auch die Zellwände für Salz und Säuren außer HCl undurchlässig.

Vf. bespricht nun die Versuche von Bredig Über die Katalyse durch Platinsol und die Analogie derselben mit der Katalyse durch Fermente. Wichtig für die Physiologie ist die starke Verdünnung, bei der noch katalytische Wirkungen ausgeübt werden können. Der Effekt von kolloidalem Pt ist noch merkbar, wenn 1 mg in 300 l Wasser gelöst ist. Somit ist es auch erklärlich, daß Spuren von Arsenik in den Drüsen für die Gesundheit nötig sind,

und die Notwendigkeit von Fe erscheint in einem neuen Licht, wenn wir berücksichtigen, daß Fe-Salze eine merklich beschleunigende Wirkung auf viele in Betracht kommende Oxydationsrkk. ausübt.

Für die Pflanzen ist der osmotische Druck von besonderer Wichtigkeit, speziell für das Saftsteigen in den Bäumen, wobei ja allerdings die Kapillarität behilflich ist. Der osmotische Druck in den Pflanzen würde den Saft 140—150 Fuß hoch treiben, ungefähr die Höhe der gewöhnlichen Bäume. In den kalifornischen Riesen-Sequoiabäumen ist infolgedessen wahrscheinlich eine sehr viel größere Konz. der Zelllsg. nötig als in den meisten anderen Bäumen. Um zu erklären, wie die Salze in die zweite Zellreihe hineinkommen, muß man die Annahme machen, daß die Zellen zwar halbdurchlässig sind, daß aber die Undurchlässigkeit für gelöste Salze keine absolute ist. Man sieht das, wenn man eine Pflanze in eine konz. Salzlsg. stellt. Die Pflanze fällt zusammen, weil, infolge des osmotischen Druckes, Wasser aus der Pflanzenzelle in die konz. Lsg. hineindiffundiert; nach einiger Zeit jedoch richtet sich die Pflanze wieder auf, denn sie hat jetzt konz. Salzlsg. aufgenommen. Das letztere kann man so weit treiben, bis das Salz auf den Blättern der Pflanzen auskristallisiert. Ein Tier müßte sich in absolut reinem Wasser zu seinem zehnfachen Umfang ausdehnen, wenn die Haut nur durchlässig für Wasser wäre, und ganz absolut undurchlässig für die Salze. Die Diffusion der Salze des Protoplasma ist kürzlich im Falle der Limaea stagnalis gezeigt worden. Auch für die Chirurgie hat der osmotische Druck eine große Wichtigkeit. Wäscht man eine Wunde mit reinem Wasser, so saugen die Zellen infolge ihres osmotischen Druckes Wasser auf und platzen, wodurch wieder weitere Blutungen zustande kommen. Man muß daher zum Auswaschen eine Salzlsg. nehmen, deren osmotischer Druck ebenso groß ist wie der der Zelllsg. Man benutzt die sog. physiologische Salzlsg., die etwa 0,9 % NaCl enthält. Ref. möchte darauf aufmerksam machen, daß man unbewußt der Diss-theorie seit langem dadurch Rechnung getragen hat, daß man zwar 1proz. NaCl-Lsg., aber 2proz. Borsäurelsg. benutzt, welch letztere fast nicht diss. ist, also denselben osmotischen Druck hat, wie jene.

Über die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie handelt ein interessanter Vortrag im Kaiserl. Gesundheitsamte von Svante Arrhenius[1]. Der Vortragende be-

1) Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **20.** 559, Ref. von Sackur; Z. Elektroch. **10.** 112; Z. physik. Chem. **44.** 7—63.

spricht zunächst den Begriff der Toxine und der Hämolysine. Die Toxine sind Gifte, welche die Eigenschaft haben, Gegengifte oder Antitoxine zu erzeugen, wenn sie in die Blutbahn eines Tieres eingespritzt werden. Die Hämolysine vermögen rote Blutkörperchen aufzulösen, bezw. die Zellwand derselben permeabel für den roten Farbstoff zu machen. Sie entstehen durch Einspritzung von roten Blutkörperchen eines Tieres in die Blutbahn eines anderen; sie wirken nur lösend auf die Blutkörperchen des Tieres, aus dessen Blut die Einspritzung gemacht wurde. Ihre auflösende Wirkung läßt sich nach der Methode von Ehrlich leicht kolorimetrisch bestimmen. Aus Versuchen von dem Redner und Madsen ergab sich, daß die Unschädlichmachung eines Toxins, z. B. des Tetanolysins, durch sein Antitoxin analog der Neutralisation einer schwachen Base durch eine schwache Säure vor sich geht, dem Massenwirkungsgesetz gehorchend. Tetanolysin und Antilysin binden sich bis zu einem Gleichgewicht ebenso wie z. B. NH_3 und H_3BO_3. Auch durch einen großen Überschuss des Antikörpers (bezw. der H_3BO_3) wird die Wirkung des Lysins (bezw. des NH_3) nicht vollständig vernichtet.

Ähnlich einfach liegen die Verhältnisse bei den sog. Agglutininen, d. h. Stoffen, welche die Fähigkeit haben, gewisse Bakterienarten zu koagulieren und zur Ausfällung zu bringen. Nach den Versuchen von Eisenberg und Volk stellt sich zwischen den gefällten Bakterien und dem klaren Anteil der Lsg. ein Verteilungsgleichgewicht in Beziehung auf das Agglutinin ein, ähnlich wie bei Benzoësäure, die sich zwischen Wasser und Benzol verteilt, nach dem Gesetz:

$$\frac{(\text{Menge gebundenen Agglutinins})^3}{(\text{Menge freien Agglutinins})^2} = \text{Konst.}$$

Dadurch wird auch bewiesen, daß sich das Agglutinin im Bakterienleib wirklich auflöst, und daß es nicht nur an der Oberfläche festgehalten wird. (Vgl. folgendes Ref.) Nur wenig verwickelter liegen die Erscheinungen bei den Hämolysinen, welche der Vortragende gemeinsam mit Morgenroth und Sachs bearbeitet hat. Dieselben bestehen aus einem wärmebeständigen Teil, dem Amboceptor, und aus dem sog. Komplement, welches bei 60° zerstört wird. Das Hämolysin selbst befindet sich in Diss-gleichgewicht mit diesen beiden Stoffen. Nach dem Massenwirkungsgesetz besteht die Gleichung:

$$(\text{Amboceptor}) \times (\text{Komplement}) = K \times (\text{Hämolysin}).$$

Die Wirkung der Hämolysine wird beeinträchtigt durch die sog. Antikomplemente; es entsteht eine Verb., welche nicht hämolytisch wirksam ist, ebenfalls entsprechend dem Massenwirkungsgesetze. Die Wirkung des Hämolysins auf die roten Blutkörperchen besteht in

dem Eindringen des Amboceptors in diese. Auch hier stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den roten Blutkörperchen und der Lsg. ein. Die Hämolyse beruht also nicht, wie man früher annahm, auf einer Oberflächenwirkung, sondern auf einer chemischen Bindung. Man hatte früher die Tatsache, daß die Giftwirkung der Toxine durch wiederholten Zusatz von Antitoxin stufenweise vernichtet wird, dadurch erklärt, daß man die Toxine aus mehreren Stoffen von versch. Giftigkeit zusammengesetzt ansah. Nach obigem ist die Annahme solcher „Toxone" jetzt entbehrlich, und die allmähliche Absättigung erscheint selbstverständlich.

Die Giftigkeit des Tetanolysins verschwindet allmählich durch Säurezusatz in einer vom $H^{\cdot}$-Gehalt abhängigen Gschw. Ähnliches gilt für die OH'-Ionen. Diese Tatsachen werden vielleicht von großer praktischer Bedeutung werden. Die Haltbarkeit der natürlichen Sera ist nämlich nur eine begrenzte, vielleicht deswegen, weil in ihnen Stoffe vorkommen, welche die Zers. der Toxine katalytisch beschleunigen. Hoffentlich wird es gelingen, diese zu beseitigen. Mit Hilfe physikalisch-chemischer Gesichtspunkte lassen sich auch eine Anzahl Tierversuche sehr einfach deuten, welche die Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Toxin und Antitoxin und diejenige der Gschw. ihres Zerfalls von der Temp. (bei Warm- und Kaltblütern) zeigen.

Nach der Bearbeitung der quantitativen Beziehungen zwischen Toxin und Antitoxin bei der Hämolyse wandte sich Arrhenius[1] einer anderen Gruppe von Antitoxinen zu, den Agglutininen, welche die Fähigkeit haben, Typhus- oder Cholerabazillen zur Agglutination zu bringen und rechnet die sehr genauen Messungen von Eisenberg und Volk vom physikalisch-chemischen Standpunkte durch. Eisenberg und Volk hatten eine bestimmte Menge von Bakterien (A) mit einer bestimmten Menge des agglutininhaltigen Serums zusammengebracht und nach einiger Zeit (die Rk. war in 5 Min. beendet) in der über den zusammengeballten Bakterien stehenden klaren Fl. die Menge des noch vorhandenen freien Agglutinins (B) gemessen. Die Differenz gegen das ursprünglich vorhandene ergab das gebundene Agglutinin (C). Dabei galt als Einheit diejenige Menge, welche eben noch deutliche Agglutination hervorruft; die Messung stärkerer Lsgg. geschah durch Verd. bis zu diesem Punkte. Bei gleichbleibender Bakterienmenge gehorchen sämtliche Resultate der Beziehung:

$$C = \text{Konst.}\ B^{\frac{2}{3}},$$

1) Z. physik. Chem. **46**. (Ostwald-Jubelband) 415—426; Ref. von Auerbach, Z. Elektroch. **10**. 112—113.

und zwar mit einer bei der Schwierigkeit der Versuche überraschenden Genauigkeit. Diese Gleichung entspricht der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lsg-mitteln, wobei die Molgröße in den beiden Medien nicht gleich ist, sondern sich wie 2:3 verhält. In der Tat ist das die einfachste Annahme für die Art des zugrunde liegenden Vorganges. Bei wechselnder Bakterienmenge wird also nur die Menge des einen Lsg-mittels geändert und die Gleichung müßte lauten:

$$\frac{C}{A} = \text{Konst.}\, B^{\frac{2}{3}}.$$

Eisenberg und Volk haben aber einige in dieser Richtung angestellte Versuche mit einer andern, auf abweichender Überlegung beruhenden Gleichung in Einklang gefunden, so daß hier noch Nachprüfung notwendig ist. Will man statt bloßer Verteilung eine chemische Bindung zwischen Agglutinin und einem Bestandteile des Zellinhaltes annehmen, so muß jedenfalls der letztere in großem Überschuß vorhanden sein; denn sonst müßte sich in der Massenwirkungsgleichung ein Faktor für den unverbundenen Rest dieses Bestandteils bemerkbar machen, der aber praktisch = 1 gefunden wird. Jedenfalls befinden sich in der Fl. keine Rk-produkte. Die Schwankungen in dem Agglutinationswert einerseits, der Konstt. anderseits, wie sie bei den Typhussera desselben Pferdes zu versch. Zeiten, bei versch. Individuen oder versch. Tierspezies vorkommen, oder wie sie durch längeres Lagern, Wärme oder gewisse chemische Agentien hervorgerufen werden, beruhen teils nur auf versch. Konzz., teils wahrscheinlich auf nicht sehr tief greifenden Umlagerungen des Agglutinins, die seine Wirkungs- und Bindungsfähigkeit abschwächen. Die künstliche Abschwächung bedarf noch eingehenden Studiums. Aus $C = \text{Konst.}\, B^{\frac{2}{3}}$ folgt, daß der Absorptionskoeffizient mit wachsendem B abnimmt. Bei allmählichem Zusatz von Serum werden die ersten Agglutininmengen fast vollständig absorbiert, die weiteren immer weniger, eine Tatsache, die irrigerweise auf die Zus. des Agglutinins aus einer ganzen Reihe von Stoffen mit immer schwächerer Wirksamkeit zurückgeführt worden war (vgl. S. 178, erster Absatz).

Eine Reihe von Arbeiten befaßt sich mit der physiologischen Wirkung der Ionen. Zunächst bespricht W. B. Hardy den Einfluß von Elektronen auf kolloidale Lösungen[1]. Die kolloidalen Lsgg. von Blutglobulin in essigsaurer Lsg. wandern unter dem Einfluß eines elektrischen Stromes zur Kathode, in alkalischer Lsg. zur

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12. III, 201; Chem. Centr. 1903. II, 1357.

Anode. Ra-strahlen machen die elektronegative Lsg. gelb und undurchsichtig, die elektropositive beweglicher und weniger opalisierend.

W. Pauli behandelt die Ionenwirkung und ihre therapeutische Verwendung[1]. Die Salzwirkungen setzen sich aus der Wirkung der Ionen und derjenigen der Moll. zusammen. Auf Eiweißkörper wirken Kationen fällend, Anionen fällungswidrig. Beide lassen sich nach ihrer Wirkung gruppieren. Z. B. wirken die SCN'-Ionen von den untersuchten am stärksten, darauf folgen die J'-Ionen. Vf. bespricht die Wirkung derselben in medizinischer Beziehung.

M. Siedlecki hat die Einwirkung der Alkali- und Erdalkalisalze auf Stichlinge[2] gemessen. K-salze sind für die Tiere giftig, doch wirken Ca-Salze der Giftigkeit entgegen. Es ist das wichtig für das Vorkommen der Tiere in Sümpfen, die stets K-Salze enthalten, entstanden durch den Zerfall organischer Stoffe; wenn nicht gleichzeitig stets Ca-Verbb. vorhanden wären, würden die Tiere in solchen Gewässern nicht leben können.

Hans Friedenthal[3] bestimmte den osmotischen Druck tierischer Flüssigkeiten mit Hilfe des Differentialtensimeters und bespricht die Vorteile desselben gegenüber den kryoskopischen Messungen.

Die Oxyhämoglobinabsorptionslinien im Blutspektrum verschwinden in dem Augenblick, wo das Blut bei Zusatz von Säure den neutralen Punkt erreicht. Auf diese Beobachtung begründet Arthur Dare eine Bestimmung der Basicität des Blutes[4]. Er beschreibt die Methode eingehend und gibt Analysenresultate.

Rudolf Höber hat früher den Hydroxylionengehalt des Blutes[5] dadurch bestimmt, daß er das Potential einer mit H_2 bespülten Pt-Elektrode gegen defibriniertes Blut bestimmte. Nun wird aber CO_2 durch Einleiten von H_2 ausgetrieben und dadurch der OH'-Gehalt verändert. Auf die EMK einer Pt-Elektrode wirkt CO_2 nicht ein. Das Potential einer von einer Mischung von H_2 und CO_2 bespülten Pt-Elektrode entspricht der Verd. des H_2. Vf. bespülte deshalb die Elektrode mit $H_2 + CO_2$ und bestimmte die EMK von Elementen des Typus.

$$Pt_{H_2+CO_2} \mid HCl — \text{defibriniertes Rinderblut} \mid Pt_{H_2+CO_2}.$$

1) Münch. med. Wochenschr. **50**. 153—157.
2) C. r. **137**. 525—527; Chem. Centr. **1903**. II, 1342.
3) Centralbl. f. Physiol. **17**. 437—442; Chem. Centr. **1903**. II, 1478.
4) Am. J. Pharm. **75**. 503—510; Chem. Centr. **1904**. I, 57.
5) Pflügers Arch. **99**. 572—593; Chem. Centr. **1904**. I, 47.

Die OH'-Konz. des Blutes ist abhängig von dem CO_2-Druck. Ohne CO_2 ist sie $40 \cdot 10^{-7}$; bei einem Gemenge von 98,4 % H_2 und 1.6 % CO_2 beträgt sie nur $2{,}04 \cdot 10^{-7}$ und bei einem CO_2-Druck von 0,028—0,054 Atm. beträgt sie zwischen 0,7 und $2 \cdot 10^{-7}$. Der letztere entspricht dem CO_2-Druck im lebenden Blute. Bei diesem Druck ist die OH'-Konz. nicht viel versch. von der des reinen Wassers ($0{,}8 \cdot 10^{-7}$), das Blut ist also fast neutral. Das Blut vom Hund, Hammel, Schwein und Kaninchen hat ungefähr dieselbe OH'-Konz., das der Arterien ist etwa halb so sauer wie das der Venen.

In einer anderen Arbeit Die Acidität des Harns vom Standpunkte der Ionenlehre weist Rudolf Hoeber darauf hin[1], daß man bei Aciditätsbestimmungen der physiologischen Fll. wohl unterscheiden muß zwischen den Werten, die man mittels Gasketten bekommt, und denjenigen, die die Titration ergibt, da letztere die gesamte Säure, erstere nur die H'-Ionen angibt. Dies ist bei der Beurteilung der pathologischen Stoffwechselzustände und der Nierensekretion zu beachten. Hierauf beruhen auch zum größten Teil die versch. Zahlen, die man in der Literatur findet.

G. Galeotti, Neue Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit und den osmotischen Druck der tierischen Gewebe (zugleich eine Bemerkung über die Natur der Reaktion, welche bei dem Absterben des Protoplasmas eintritt[2]). Vf. hat früher[3] gefunden, daß die elektrische Leitf. tierischer Gewebe durch den Tod sehr abnimmt, woraus er auf eine Abnahme der Diss. geschlossen hat. Um die Natur der Rk. kennen zu lernen, hat er den Leitf-messungen osmotische Messungen angeschlossen, und zwar hat er die Zellen sowohl während des Lebens, als auch nach dem Tode und nach Eintreten der Fäulnis bestimmt. Herz, Milz und Muskelgewebe verminderten ihre Leitf. durch den Tod um 31 % bezw. 42 % und 45 %. Trotzdem bleibt aber die Anzahl der osmotisch-aktiven Moll. ziemlich dieselbe, denn der osmotische Druck ändert sich nicht. Beim Eintritt der Fäulnis nahmen sowohl die elektrische Leitf., sowie der osmotische Druck erheblich zu, es werden da also neue Ionen gebildet. Wie es zugeht, daß in den Substanzen die Ionenzahl vermindert wird, ohne daß gleichzeitig auch der osmotische Druck sich ändert, bleibt unerklärt, es muß der Vereinigung der Ionen eine Spaltung in nichtleitende Stoffe nebenher gehen.

---

1) Beitr. z. Physiol. u. Pathol. **3**. 525—542; Centralbl. **1903**. II, 1151.
2) Z. Biolog. **45**. 65—78; Chem. Centr. **1903**. II, 515.
3) Dieses Jahrb. **9**. 137.

G. H. A. Clowes, Die Beziehungen zwischen Gefrierpunktserniedrigung und spezifischem Gewicht des Harns unter verschiedenen Bedingungen von Metabolismus und ihr klinischer Wert bei Zucker- und Eiweißbestimmung[1]. Die Dichte normalen Harns ist proportional der Gefrierpunktserniedrigung. Proportionalitätsfaktor ist 75. Ist z. B. die Dichte = 1,022, so ist die Gefrierpunktserniedrigung $0{,}022 \cdot 75 = 1{,}65$. Das durchschnittliche Mol-Gewicht der im Harn gelösten Stoffe ist 50—60. Krebs, Typhus und andere Krankheiten verursachen eine zu geringe Chloridabsch., also sehr kleine Erniedrigung. Bei diabetischem Harn gibt der mit 6 multiplizierte Zuwachs an Gefrierpunktserniedrigung gegenüber dem normalen nahe den %-Gehalt an Zucker. In ähnlicher Weise gibt Vf. einfache Vorschriften, um aus den Dichten und Gefrierpunktserniedrigungen den Eiweißgehalt zu berechnen, auch wenn Zucker und Eiweiß gleichzeitig zugegen sind.

G. Farkas bestimmte die Konzentration der Hydroxylionen im Blutserum[2]. Das Blutserum ist bei Zimmertemp. so gut wie neutral. Vf. fand durch Messungen des Potentials von H_2-Elektroden eine OH'-Konz. von 0,1 bis $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ n. Das Potential der H_2-Elektroden im Serum wurde gegenüber gleichen Elektroden in 0,01 HCl und 0,01 NaOH sowie in Mischungen von 0,01 HCl mit 0,123 NaCl, und von 0,01 NaOH mit 0,123 NaCl gemessen. Man muß natürlich die Diffusionspotentiale berücksichtigen. Das Entfernen des gelösten O_2 hat keinen merkbaren Einfluß; wenn man aber O_2 durch die Lsg. perlen läßt, so steigt die OH'-Konz. bedeutend. Die Rk. des Serum ist auch bei Körpertemp. neutral.

In einer anderen Arbeit bestimmten G. Farkas und E. Scipiades die OH'-Konzentration im Serum der Schwangeren, Kreissenden und Wöchnerinnen[3]. Die Arbeit hat ausschließlich medizinisches Interesse.

A. B. Griffiths, Veränderung des elektrischen Widerstandes des Selens unter dem Einfluß gewisser Substanzen[4]. Bringt man in die Nähe von Se alkoholische Extraktionen der Blütenblätter von Verbena, Helianthus und Geranium, ferner Bakterium Allii, Pelageïn, Diämyctylin und Amanitin, so wird der Wid. des Se verkleinert. Die Lsg. war 5 cm vom Se entfernt und wirkte

1) Am. J. of Physiol. **9**. 319—343; Chem. Centralbl. **1903**. II, 916.
2) Pflügers Arch. **98**. 551—576; Chem. Centr. **1903**. II, 1076.
3) Ib. **98**. 577—587; Chem. Centralbl. **1903**. II, 1076.
4) C. r. **137**. 647; Chem. Centr. **1903**. II, 1266.

15 Minuten ein. Vf. glaubt, daß diese Farbstoffe Becquerelstrahlen entsenden.

St. Leduc, Die elektrische Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers[1]. Man kann, wenn man unter gleichen Bedingungen mißt, vergleichbare und für die Diagnose verwertbare Werte von dem elektrischen Wid. des menschlichen Körpers erhalten. Der Wid. des menschlichen Körpers ist im allgemeinen mit demjenigen der Haut gleichbedeutend und hängt von der Natur und Anzahl der Ionen ab, die sich in der Haut befinden.

A. B. Plowman bestimmte elektromotorische Kräfte in Pflanzen[2]. Die Arbeit, die im wesentlichen botanischen Interesses ist, und einige unerklärte Beobachtungen enthält, kommt zu folgenden Schlüssen: Die Lebenstätigkeit einer Pflanze verursacht Potentialdifferenzen zwischen den versch. Teilen. Die Potentialdifferenz ändert ihre Größe, oft auch ihre Vorzeichen infolge kurzen Hindurchleitens elektrischer Ströme von außen. Dies liegt teils an der Änderung des Wid. (?), teils an einer Abänderung in der Lebenstätigkeit des Protoplasmas. Schwache mechanische Mißhandlungen stören die normale EMK nicht, starke tun es jedoch. In Pflanzen tritt, wie in andern feuchten Stoffen, eine Konz-Polarisation auf.

A. B. Plowman, Über den Pflanzenwuchs in ionisiertem Boden[3]. An der Harvard-Universität sind seit längerer Zeit Versuche gemacht worden über die Einwirkung eines durch den Erdboden gehenden elektrischen Stromes auf das Wachstum von Pflanzen. Setzlinge von Lupinus albus gehen ein, wenn sie sich in der Nähe der Anode befinden, und zwar, wie Vf. vermutet, weil dort ein Überschuß an positiven Ionen vorhanden ist (?). In der Nähe der Kathode wird das Wachstum begünstigt. Die Pflanze selbst ist elektropositiv gegen den Boden, so daß sie selbst negative Elektronen an ihre Wurzelfasern heranzieht, die das Protoplasma anreizen. In der Tat biegen sich die Wurzelenden dem durch die Erde geschickten Strom entgegen, weil sie an der Seite stärker wachsen, wo die von der Kathode kommenden negativen Ionen anstoßen. (Die Schädlichkeit der Anodenprodukte dürfte durch Säuren oder Chlor verursacht sein.)

V. B. Lehmann und F. Zierler veröffentlichen Untersuchungen über die Abtötung von Bakterien durch schwache, therapeutisch verwertbare Ströme[4]. Ein kleines Vol. (etwa

1) C. r. **137**. 814—816; Chem. Centr. **1904**. I, 196.
2) Am. J. of science **15**. 94—104.
3) Physik. Z. **4**. 210; Beiblätt. z. d. Ann. Phys. **27**. 365.
4) Arch. Hyg. **46**. 221—250; Chem. Centr. **1903**. I, 982.

$^1/_{10}$ ccm) Nährfl. oder Nährboden wird, wenn es eine Anode umgibt, durch welche Ströme von 3 bis 4 Milliampère austreten, von Bakterien befreit, vorausgesetzt, daß keine Sporen dabei sind. Sind die Mengen Nährboden noch kleiner, z. B. der Inhalt einer karösen Zahnwurzel, so werden auch die Sporen vernichtet. Die Wirkung ist dem an der Anode entstehenden Cl_2 und HCl zuzuschreiben. Sie läßt sich durch diese Substanzen genau quantativ nachahmen. Sorgt man dafür, daß beide nicht entstehen, z. B. durch eine lsl. Anode, so bleibt die Wirkung aus.

V. Henri und L. de Bancels, Über Versuche, die Verdauung von Kaseïn mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeitsmethode zu messen[1]. Vff. fanden, daß die Leitf. von Kaseïn durch die Verdauung erheblich zunimmt, so daß man die Verdauung durch die Leitf. sehr scharf nachweisen kann.

Leitfähigkeit und Zustand in Lösung.

Meßtechnik.

Über das Widerstandsgefäß von M. Cantor[2] und die Unterbrecher für Leitfähigkeitsmessungen von C. W. Kanolt[3] und F. Fischer haben wir bereits auf S. 31, 35, 39 berichtet.

Um die Meßgenauigkeit bei der Kohlrauschschen Leitfähigkeitsmethode zu erhöhen, schlägt E. Ray Wolcott vor, die Elektroden mit Gleichstrom zu polarisieren[4]. Nach der Kohlrauschschen Methode mißt man nur dann den wahren Wid. W, wenn die Polarisationskapazität der Elektroden groß genug ist. Ist sie C und hat man den Wechselstrom $J = a \sin nt$, so findet man einen scheinbaren Wid. (Wien[5]):

$$W' = W + \frac{\sin\psi}{Cn} + \frac{1}{2n^2C^2\left(W + \frac{\sin\psi}{Cn}\right)}.$$

Man sieht, daß $W' = W$ wird, wenn C groß wird. Die Polarisationskapazität kann man vergrößern, wenn man die Elektroden gleichzeitig durch Gleichstrom polarisiert (Gordon[6], Scott[7], Schönherr[8]).

1) C. r. des séances de la Soc. de Biol. **55**. 787; Chem. Centr. **1903**. II, 1135.
2) Z. Elektroch. **9**. 922.
3) Ib. **9**. 415.
4) Ann. Phys. **12**. 653—661.
5) Ib. **58**. 64 (1896); Jahrb. **3**. 32.
6) Ann. Phys. **61**. 15 (1897); Jahrb. **4**. 76.
7) Ann. Phys. **67**. 394 (1899); Jahrb. **5**. 173.
8) Ann. Phys. (4) **6**. 120 (1901); Jahrb. **8**. 286.

Vf. bestimmte den Wid. zwischen zwei Elektroden, eine 1 qmm, die andere 2 qcm groß (also letztere im Vergleich zur ersteren so gut wie unpolarisierbar), mit der Wheatstoneschen Brücke und dem Rubensschen Vibrationsgalvanometer als Nullinstrument, indem er die kleine Elektrode mit Gleichstrom versch. Stärke polarisierte und gleichzeitig eine regulierbare Selbstinduktion L einschaltete. Folgende Tabelle enthält die polarisierende Gleichstromstärke J, die Polarisationskapazität dividiert durch $\cos\psi$ $\left(\text{es ist } \frac{C}{\cos\psi} = \frac{1}{Ln^2}\right)$ und den scheinbaren Wid. W'.

J	$\frac{C}{\cos\psi}$	W'	J	$\frac{C}{\cos\psi}$	W'
0,00005	14,4	148	0,0026	560	18,9
0,00012	43,7	92	0,0043	∞	18,5
0,00024	70	57	0,0063	∞	18,5
0,00044	200	30	0,02	∞	18,5
0,00077	280	22,2	0,04	∞	19,0

Man sieht, daß man den Wid. = 18,5 erst dann konst. findet, wenn die Kapazität praktisch unendlich geworden ist. Später, bei höherem polarisierenden Gleichstrom steigt er wieder. Ähnliches ergab sich bei anderer Elektrodenstellung und stärkerer Säure. Ferner verglich Vf. mit dem Rubensschen Galvanometer ein Hörtelephon, indem er beide Elektroden mit Gleichstrom polarisierte. Bei ungenügender Polarisation gaben beide versch. Werte, da sie auf versch. Tonhöhe gestimmt sind; die Gleichheit ihrer Angaben zeigt an, daß der gemessene Wid. der wahre Ohmsche Wid. ist. Die Wid-steigerung bei zu großer Polarisation dagegen zeigen beide Instrumente gleich an, es addiert sich dort dem wahren Fl-Wid. ein Übergangswid. Da die Polarisation auch nach Öffnung des Gleichstroms eine Zeitlang fortdauert, kann man auch gleich nach der Öffnung gute Werte bekommen. Dasselbe gelingt bei anodischer Gleichstrompolarisation der Elektroden, doch muß man dann ungleich stärker polarisieren. Das gleiche gilt für glatte Elektroden. Die Vorteile des Verfahrens sind: Anwendbarkeit kleiner Elektrodenoberflächen, Meßbarkeit sehr kleiner Widd., Anwendbarkeit glatter Elektroden mäßiger Größe, Entbehrlichkeit des Hörtelephons.

A. G. Hulett hat eine sorgfältige Arbeit über die Benutzung gesättigter Gipslösungen als Basis für Leitfähigkeit[1] gemacht. Bekanntlich hat Kohlrausch gesättigte Gipslsg. als Aichfl. für Leitf-

1) Z. physik. Chem. 42. (5) 577—584.

messungen vorgeschlagen; es ist aber von Hulett seinerzeit nachgewiesen worden, daß die Sättigungskonz. des Gipses von der Korngröße des Bodenkörpers abhängt. Man muß also für die Herst. von Aichfl. hierauf Rücksicht nehmen. Hulett gibt genaue Vorschriften darüber. Der Gips muß chlorfrei sein, was bei dem Gips aus Uta der Fall ist. Im übrigen sind klare Gipskristalle eine sehr reine Substanz. Die Kristalle werden in dünne Scheiben gespalten, in eine Erlenmeyer-Flasche gebracht und nach gründlicher Waschung mit Leitf-wasser bedeckt. Die Flasche wird in einen Thermostaten gebracht und das Wasser langsam gerührt. Man muß sich vorsehen, daß die Kristalle nicht gestört werden, da sie sehr weich und leicht pulverisierbar sind, und durch das Zerkleinern die Lsl. erhöht wird. Die Leitf. der auf diese Weise durch dreistündiges Rühren gesättigten Lsg. gehorcht der Temperaturformel

$$\lambda_t = 0{,}002208 + \beta(t - 25) + \gamma(t - 25)^2,$$
$$\beta = 0{,}0000456;\ \gamma = 0{,}0000001626.$$

Temperatur	Leitfähigkeit beobachtet	Leitfähigkeit berechnet	Temperatur	Leitfähigkeit beobachtet	Leitfähigkeit berechnet
10	0,001486	0,001487	[25	0,002208	0,002208]
14,8	0,001728	—	27,5	0,002328	—
18	0,001879	0,001881	30	0,002445	0,002440.

Ferner wurden die Leitff. bei versch. Verdd. gemessen, und es ergaben sich bei 18° und 25° folgende Werte (μ = mol. Ltf.):

Mol. Verd.	λ_{18}	μ_{18}	λ_{25}	μ_{25}
65,5	0,001924	126	0,002206	144½
131,1	0,001100	144	0,0012626	165
262,2	0,000620	162½	0,0007146	187
524,4	0,000344	180	0,0003975	208
1048,6	0,0001862	195	0,0002150	225
2096,8	0,0000996	208	0,0001112	241
4193,6	0,0000522	219	0,0000612	253
8387,2	0,0000269	225	0,0000314	263
16775,4	0,0000138	232	0,0000160	268
33550,8	0,0000070	234	0,0000080	270

Die gewonnenen Zahlen ergeben unter Benutzung des von Noyes angegebenen Wertes 68,3 für die Bew. des SO_4''-Ions bei unendlicher Verd. (Kohlrausch und Holborn geben 70 an) folgende Zahlen für die Beww. ($\Lambda_\infty = 120$):

Äqu. Verd.	$^1/_2$ Ca··	$^1/_2$ SO″$_4$	Äqu. Verd.	$^1/_2$ C··	$^1/_2$ SO″$_4$
∞	52,0	68,3	500	40	57
10000	50	66	200	35	51
5000	48	65	100	32	46
2000	45,5	62,5	50	29	41
1000	44	60			

An der Hand dieser Tabelle läßt sich die Konz. von Gipslsgg. bei 25° direkt ersehen. Besser noch läßt sie sich berechnen nach der Formel

$$\frac{\text{mg-Mol.}}{\text{Liter}} = -0{,}354 + 5211\,\lambda_{25} + 841\,400\,(\lambda_{25})^2,$$

worin für λ_{25} die Zahl 0,002208 einzusetzen ist. Die Leitf. des benutzten Wassers wurde bei diesen Messungen, soweit nötig, in Rechnung gesetzt (1×10^{-6}). In einer Kupferretorte gelang es dem Vf., Wasser von der Leitf. $0{,}6 \times 10^{-6}$ herzustellen, doch ist es nicht ratsam, bei sehr verd. Lsgg. mit solchem Wasser zu operieren, da es wohl teilweise luftfrei war, und somit beim Stehen an der Luft nicht konst. bleiben konnte. Als Leitf-gefäß wurde die bekannte Zelle von Arrhenius benutzt, doch muß man bei so feinen Messungen sehr vorsichtig sein, daß die Elektroden genau wieder in dieselbe Lage kommen. Vf. hat deshalb das in Fig. 25 abgebildete Gefäß benutzt. Es ist unten konisch zugespitzt, damit die untere Elektrode festliegt. Die beiden Glasstäbe, an welchen die Elektroden befestigt sind, sind durch kleine Glasbrücken miteinander verbunden. Man muß beim Einsetzen darauf achten, daß die Stellung der Elektroden im Glasgefäß dieselbe ist, und macht sich zu dem Zweck am besten am Deckel und am Glasgefäß ein Einstellungszeichen. Durch Drehung der ganzen Elektrodenanordnung entstehen Fehler, weil ja das Gefäß selber nie ganz gleichmäßig konisch ist. Die Glasröhren sind in den Deckel mittels Siegellack eingekittet, und will man die Stellung der Elektroden zueinander verändern, so braucht man den Siegellack nur etwas warm zu machen.

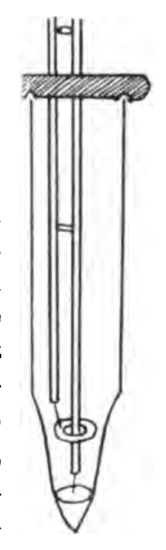


Fig. 25.

An dieser Stelle möchten wir eine Arbeit von W. Jaeger Über die in der Darstellung und Festhaltung des elektrischen Widerstandsmaßes erreichbare Genauigkeit[1] erwähnen. Die Reichsanstalt besitzt eine Anzahl Glasröhren aus gut gekühltem Jenaer Glas 16^{III}, die, mit reinem Hg im Vakuum gefüllt,

1) Berl. Akad. Ber. 25. 544—548.

als Vergleichswidd. für die Aichung von Normalwidd. dienen. Messungen 1897 und 1903 ergaben Mittelwerte, die nur um 0,00045% voneinander abwichen, also ganz innerhalb der Beobachtungsfehler. Manganinwidd. haben sich seit 1892 so wenig geändert, daß die Änderung durch Vergleich mit dem Hg nicht mehr mit Sicherheit zu konstatieren war. Die Wid-messungen lassen sich bequem mit 0,0001% Genauigkeit ausführen.

Theoretisches.

Es sei zunächst eine Arbeit von Carl Forch[1] Über gewisse Regelmäßigkeiten der Molekularvolumina von anorganischen Salzen in wässeriger Lösung in kurzem wiedergegeben, deren Ergebnisse wahrscheinlich für die Leitff. der gelösten Salze von Wichtigkeit werden. Bei der Auflsg. eines Salzes kann sich sowohl das Mol-vol. des Salzes wie dasjenige des Lsg-mittels (Wasser) ändern. Aus den in der Literatur vorliegenden Messungen des spez. Gewichts berechnet Vf. nach einer graphischen Methode den Unterschied zwischen dem Mol-vol. des festen Salzes (Φ) und dem Mol-vol. φ des Salzes, wenn es zu einer n. Lsg. gelöst ist. Die Berechnung kann nur dann zu möglichen, d. i. positiven Werten von $\Phi - \varphi$ führen, wenn beide Stoffe in der Lsg. als selbständige Individuen bestehen bleiben. Während beim nichtleitenden Rohrzucker bei allen Konzz. Φ annähernd $= \varphi$ ist, auch beim schlechtleitenden H_3PO_4 in größeren Konzz. — bei abnehmender Konz. nimmt $\Phi - \varphi$ zu —, ist bei den Elektrolyten φ stets erheblich kleiner als Φ. Die Diss. ist aber darum nicht maßgebend für die Kontraktion, weil NaCl und H_2SO_4 der H_3PO_4 näher stehen als dem $MgSO_4$, denn letzteres erhält bei starken Verdd. negative Werte. Obige Voraussetzung des gesonderten Nebeneinanderbestehens von Gelöstem und Lsg-mittel trifft also bei $MgSO_4$ nicht zu. Folgende Tabelle (S. 189) gibt die gefundenen Differenzen ($\Phi - \varphi$) wieder und gestattet eine Übersicht über das Gebiet. Man sieht, daß die Werte für Salze von K und Na mit den einwertigen Ionen Cl, Br, J, NO_3 auch BrO_3 und JO_3, und $AgNO_3$ sich ziemlich gleich sind, wiewohl ihre Φ-Werte zwischen 23 und 54 liegen. (OH-Salze weichen ab.) Ebenso gleichen sich die Salze mit zweiwertigen Kationen und einwertigen Anionen (Cd bildet eine Ausnahme) untereinander ($\Phi = 22$ bis 40), und die Sulfate der zweiwertigen Kationen (Ausnahme Cd). Die mol. Vol-kontraktion, bezogen auf den Gehalt von 1 Mol/Liter, beträgt also für 1×1-wertige

1) Ann. Phys. (4) 12. 591—601.

	F	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	BrO_3	OH	$^1/_2\,CO_3$	$^1/_2\,SO_4$
H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,3
NH_4	—	— 2,8	—	3,3	— 1,3	—	—	—	—	7,1
Li	—	1,8	—	(?)	—	—	—	—	—	—
Na	—	8,0	—	5,2	7,2	8,4	7,0	> 19	18,7	14,3
K	10,9	7,7	6,9	7,2	7,0	—	—	18,1	24,2	10,7
$^1/_2$ Ca	—	14,0	—	—	13,3	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Sr	—	14,6	11,6	11,8	11,4	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Ba	—	12,4	9,4	—	12,5	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Mg	—	12,6	—	—	(?)	—	—	—	—	19,2
$^1/_2$ Zn	—	12,2	11,0	—	—	—	—	—	—	20,1
$^1/_2$ Cd	—	12,1	5,5	— 1,0	(?)	—	—	—	—	14,2
$^1/_2$ Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,3
$^1/_2$ Mn	—	13,5	—	—	—	—	—	—	—	16,3
$^1/_2$ Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,9
$^1/_2$ Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17,5
$^1/_2$ Pb	—	—	—	—	12,8	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,3

Salze $7{,}6 \pm 0{,}95$, für 1×2-wertige Salze ist $\Phi - \varphi$ $12{,}4 \pm 0{,}96$, für Sulfate zweiwertiger Elemente $18{,}6 \pm 0{,}93$. Die NH_4-Salze zeigen ein anderes Verhalten als die Salze mit rein elementarem Kation, was weiter nicht überraschen kann. Na_2SO_4 zeigt ein ganz auffallendes Verhalten, φ steigt mit wachsendem Gehalt. Cd zeigt wie bei der Leitf. auch hier Abweichungen von dem Verhalten anderer Elemente. Leider ist das vorliegende Beobachtungsmaterial sehr lückenhaft. Auch scheinen die spez. Gewichtsmessungen teilweise recht unsicher zu sein, so daß eine exakte Neubestimmung recht wünschenswert ist.

Bekanntlich gibt es eine Anzahl von Elektrolyten, deren Dichte sich mit der Konz. nicht kontinuierlich ändert. H. T. Barnes und J. W. Johnson untersuchten in einer Arbeit Die Methoden der Potentialgefällsbestimmung angewendet auf die Widerstandsmessung in bewegten Elektrolyten[1], ob diese Diskontinuität mit einer Änderung der Diss. und somit auch mit einer Änderung der Leitf. zusammenfällt. Die Leitf. wurde mit Gleichstrom gemessen und die Temp. dadurch konst. gehalten, daß der Elektrolyt langsam durch das Wid-gefäß floß. Vff. untersuchten Lsgg. von $MgCl_2$, KCl und K_2SO_4. In einigen Fällen traten zwar schwache Unstetigkeiten in der Leitf-kurve auf, in anderen aber nicht, so daß sich kein sicheres Urteil gewinnen läßt.

1) Canada Trans. 8. 135—140; Beibl. Ann. Phys. 27. 1107.

Wir haben früher mehrfach über Versuche berichtet, einen Strom im Elektrolyten ohne Elektroden nachzuweisen. Die bis dahin gemachten Versuche litten alle an dem Einwand, daß zur Abführung des in dem Elektrolyten erzeugten Stromes zum Meßinstrument stets Elektroden benutzt werden mußten. A. B. Marvin hat nun in einer Arbeit Elektrische Leitung ohne Elektroden[1] nach mehreren mißglückten Versuchen eine Anordnung gefunden, die die an sich zweifellose Möglichkeit von elektrodenlosen Strömen in Elektrolyten nun auch sicher nachweist. Ein Wechselstromtransformator bestand aus einer metallischen Primärwicklung und einer Sekundärwicklung aus einer mit H_2SO_4 gefüllten Glasröhre. Ein zweiter Transformator enthielt eine ebensolche Glasspirale als Primärwicklung und eine Metallspule als Sekundärwicklung. Die beiden Glasrohr-Solenoïde waren durch lange mit H_2SO_4 gefüllte Glasröhren miteinander verbunden. Wenn nun der Magnet des ersten Transformators durch Wechselstrom erregt wurde, so ließ sich auch in der Sekundärwicklung des zweiten Transformators mit Hilfe eines Telephons deutlich Strom nachweisen, woraus hervorgeht, daß in dem Glasrohr, welches also keine Elektroden besaß, Wechselstrom erzeugt wurde.

Die Beobachtung von Marvin gab zu einer regen Diskussion Anlaß, in der S. N. Hopkins eine ähnliche Anordnung beschreibt. Ein langer Eisenkern steckt mit seinem einen Ende in einem durch Wechselstrom erregten Solenoïde und ist an dem anderen Ende von einer Glasschlange umgeben. Von dieser aus gehen Glasröhren zu einer zweiten Glasschlange, die sich in einem Kalorimeter befindet. Innerhalb dieses zweiten Glasrohr-Solenoïds befindet sich ein Eisenkern. Wird nun der erste Magnet erregt, und somit in dem nur aus einem Elektrolyten bestehenden Stromkreise Wechselstrom erzeugt, so wird der zweite Eisenkern fortwährend ummagnetisiert, und infolgedessen erwärmt, was sich in dem Kalorimeter nachweisen läßt. Die weitere, sehr lebhafte Diskussion drehte sich um die Frage, ob man es hier mit einer metallischen oder mit einer elektrolytischen Leitung zu tun habe; die Beantwortung der Frage ergibt sich von selbst. Es kann nur eine Stromleitung mit Ionenwanderung sein.

Einige interessante Versuche, deren Folgen noch nicht abzusehen sind, veröffentlicht P. Eversheim in einer Arbeit Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Lösungen und Lösungsmitteln im kritischen Zustande[2]. Die Messungen wurden in

---

1) Trans. Am. Electroch. Soc. **3**. 347—365.

2) Physik. Z. **4**. 503—507.

dem im vorigen Jahrbuch abgebildeten Gefäß gemacht[1]. Die Leitff. wurden gemessen, 1. wenn das Gefäß jedesmal geschüttelt wurde (Kurve *a*), 2. wenn bei ruhendem Gefäß die Elektroden sich unten befanden (Kurve *b*) und 3. wenn sie bei ruhendem Gefäß oben waren, also im Gasraum (Kurve *c*). Fig. 26 zeigt die Temp-Wid-kurve von fl. NH_3. Man sieht, daß der Wid. dort, wo die kritische Temp. erreicht ist, fast geradlinig ansteigt, um sich dann asymptomisch aber schnell einem Maximum zu nähern. Wird das Gefäß jedoch nicht geschüttelt, so ist keine starke Ansteigung beim kritischen Punkt zu bemerken, und die Kurve nähert sich dem Maximum langsam. Die Fl. hat also versch. Wid. bei derselben Temp., woraus zu schließen ist, daß der Zustand des Ganzen durch das Schütteln ein anderer wird, und daß der Satz von der allgemeinen Gleichheit der Dichte oberhalb der kritischen Temp. nicht gültig ist. Ähnliche Verhältnisse zeigten Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ in NH_3, sowie reines SO_2. Von Äther wurde die DC in gleicher Weise gemessen. Es ergab sich ebenfalls ein Unterschied zwischen nichtgeschütteltem und geschütteltem Gefäß, der aber nicht ganz so groß ist. Im übrigen sinkt die DC ziemlich gradlinig bis zum kritischen Punkt, um dann konst. zu bleiben.

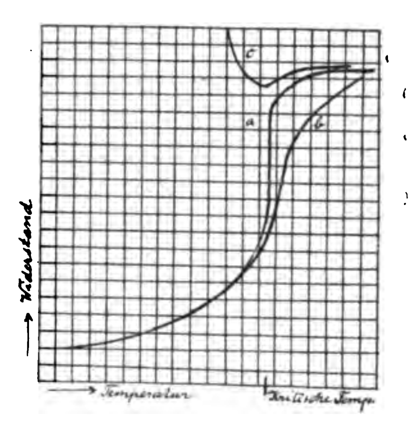


Fig. 26.

Diese Versuche sind interessant im Hinblick auf die Theorie von Traube über den gasförmigen und den flüssigen Zustand[2]. Traube nimmt an, daß es „Gasonen" und „Fluidonen" gibt, die eine versch. mol. Beschaffenheit haben. Der fl. Zustand ist eine Lsg. von Gasonen in Fluidonen, der gasförmige umgekehrt. Beim kritischen Punkt wird die Lsl. der beiden ineinander unbeschränkt, aber da der mol. Zustand des einen ein anderer ist als des anderen, so bleibt eine Verschiedenheit des Stoffes bestehen zwischen den Orten, wo früher Fl. resp. Gas sich befand. Ref. schließt sich dieser Theorie von Traube zwar nicht an, glaubt aber, daß es nicht bloß Verunreinigungen sind, die diese versch. Dichte und versch. Leitf. hervorrufen, sondern daß die Beobachtungen von Traube und von Evers-

1) Jahrb. **9**. 201.
2) Z. Elektroch. **9**. 619.

heim vielleicht zu einer tieferen Auffassung des fl. und gasförmigen Zustandes führen.

Über die Frage der Widerstandsänderung von wässerigen Salzlösungen durch Bestrahlung[1] handelt eine Untersuchung von Kurt Regner. Nach Cunningham[2] soll die Leitf. von Salzlsgg. durch die Bestrahlung mit ultraviolettreichem Bogenlicht um etwa 1 % zunehmen, bei Einw. von Röntgenstrahlen um mehr. Vf. fand dagegen, daß bei gleicher Versuchsanordnung die Änderungen seine Fehlergrenze (0,1 %) nicht überschreiten, auch nicht bei weitgehender Änderung der Versuchsbedingungen. Untersucht wurden KCl- und $HgCl_2$-Lsgg. mit Bogenlicht, Lsgg. von NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$, Hoffmannsviolett und Eosin mit Röntgenlicht. Auch Kathodenstrahlen wirken nicht. Fluoreszierende Lsgg. haben während der Fluoreszenz keine andere Leitf. als im nichtleuchtenden Zustande.

F. Kohlrausch behandelt die Frage, ob Becquerelstrahlen auf die Leitfähigkeit des reinen Wassers wirken[3]. Er ließ Radiumbromidstrahlen auf Wasser wirken und fand eine Leitf-vermehrung von der Größenordnung $0{,}01 \cdot 10^{-6}$. Es ist unsicher, ob die Vermehrung auf einer Ionenbildung oder auf einer beschleunigten Auflsg. des Glases im Wasser beruht.

Diffusion. — J. C. Graham bestätigte in einer Arbeit Messung der Diffusion von Salzen in Lösung[4] die Fouriersche Gleichung an dem Fortschritt der Diffusion von Lsgg. Er schichtete reines Wasser über die konz. NaCl-Lsg. in einem Gefäß, welches so gestaltet war, daß man von Zeit zu Zeit dicht unterhalb und dicht oberhalb der ursprünglichen Trennungsfläche eine dünne Schicht Lsg. entziehen konnte. Die Fouriersche Gleichung konnte bestätigt werden.

G. Galeotti bestimmte die Diffusion von Elektrolyten in Kolloiden[5], und zwar von KCl durch Messungen der EMK von Elektroden zweiter Art gegeneinander. Als Elemente dienten Ketten

$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{AgCl} \,|\, n\,\mathrm{KCl} \,|\, 0{,}01\text{-}n\,\mathrm{KCl} \,|\, \mathrm{AgCl} \,|\, \mathrm{Ag}$$

und die entsprechenden Ketten mit Hg statt Ag. Die Elektroden standen 1 cm voneinander entfernt und die Lsg. zwischen ihnen war

1) Physik. Z. **4**. 862—863; Diss. Greifswald 1903.

2) Proc. Cambr. Soc. **11**. (1902).

3) Verh. physik. Ges. **1903**. 261—262.

4) Proc. Lond. R. Soc. **72**. 212—217; Chem. Centr. **1903**. II, 782.

5) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **12**. II, 112—119; Chem. Centr. **1903**. II, 784.

gelatiniert. Entsprechend dem fortschreitenden Konz-ausgleich sinkt die EMK der Kette, in einem Falle z. B. in 160 Min. von 0,1093 auf 0,0067. Der Abfall der EMK mit der Zeit gestattet die Diffusionskonst. zu berechnen, und Vf. fand dieselbe bei KCl ebenso groß, wie sie auf anderem Wege gefunden wurde. Man kann also die Diffusionskonstt. von Salzen aus solchen EMK-Messungen berechnen.

Reibung. — Für die Reibung von Fll. sind zunächst Versuche von Julius Wagner[1] Über die innere Reibung von Lösungen von Interesse (z. T. von Joh. Mühlenbein ausgeführt), die sich an frühere Versuche[2] anschließen. Aus letzteren schien hervorzugehen, daß die innere Reibung von Lsgg. eng mit der Stellung der das Gelöste bildenden Elemente im periodischen System zusammenhängt. Nun darf man aber bei der Betrachtung der inneren Reibung nicht äquimol. Lsgg. vergleichen, weil der Wassergehalt dieser Lsgg. je nach dem Mol-Vol. des gelösten Stoffes versch. ist. Folgende Tabelle enthält die in einem Liter Lsg. vorhandene Menge Wasser, wenn darin das Chlorid des davorstehenden Metalles gelöst ist.

Li 989,24	H 981,28	Ca 989,15	Mg 989,87	Mn 988,35	Ni 994,30
K 972,05	Na 982,40	Sr 988,35	Zn 990,85	Co 992,15	Cu 985,15
Rb 940,15		Ba 972,86	Cd 986,45		
Cs 939,15					

Man findet Abnahme des Wassergehaltes mit dem Atomvol. des positiven Bestandteils in den einzelnen Gruppen bei den Chloriden, wie auch bei den Nitraten und Sulfaten, aber nicht ohne Ausnahmen. Die innere Reibung geht nun diesem Wassergehalt parallel. Die Ausnahmen des Wassergehaltes gegenüber dem periodischen System finden sich genau in der inneren Reibung wieder. Trotzdem ist aber die innere Reibung η nicht proportional dem Wassergehalt, wie folgende Tabelle zeigt, in der Salze zusammengestellt sind, in deren Lsgg. der Wassergehalt derselbe ist:

	g H_2O in $^1/_1$ n-Lsg.	η		g H_2O in $^1/_1$ n-Lsg.	η
NaCl . . .	982,40	1,0973	$BeSO_4$ . .	992,52	1,3600
LiCl . . .	981,82	1,1423	$CoCl_2$ . . .	992,15	1,2041
HCl . . .	981,28	1,0671			
H_2SO_4 . .	981,26	1,0898	$Al_2(SO_4)_3$.	940,87	1,4064
$Zn(NO_3)_2$.	981,06	1,1642	RbCl . . .	940,15	0,9846

1) Z. physik. Chem. 46. 867—877.

2) Wied. Ann. 18. 259 (1883).

Euler[1] glaubt, daß die Elektrostriktion Ursache der Reibungsveränderung ist. Er hat damit vor allem die Tatsache erklären wollen, daß gewisse Salze die innere Reibung des Wassers vermindern, also die Reibung im negativen Sinne beeinflussen. Die Erklärung ist aber nicht hinreichend, weil auch Nichtelektrolyte eine negative Reibung besitzen. Im allgemeinen nähert sich die innere Reibung von Lsgg. mit wachsender Verd. derjenigen des Lsg-mittels. Bei Nitrotuluol in Alkohol dagegen nimmt die innere Reibung erst ab, um dann wieder zu steigen und sich schließlich der des Lsg-mittels zu nähern. Vf. erklärt die Erscheinung folgendermaßen: Durch den Wegfall des Wassers wird die innere Reibung erniedrigt, durch das Hinzutreten des gelösten Stoffes dagegen erhöht, und nun kommt es nur auf das Verhältnis dieser beiden Wirkungen an, wie sich die innere Reibung mit der Konz. ändert. Vf. beschreibt noch einige spezielle Messungen über die innere Reibung versch. Lsgg. in ihrer Abhängigkeit von der Konz. Oft finden sich, je nach Herkunft der Präparate, größere Verschiedenheiten, für deren Deutung weitere Versuche nötig sind.

Eine Arbeit von G. Rudorf[2] Zur Kenntnis der Leitfähigkeiten und inneren Reibungen von Lösungen ist in ihrem ersten Teil eine Fortsetzung und weitere Durchführung derjenigen von Wolf[3]. Es wurden die Leitff. von NaBr-, KCl- und $NaCH_3COO$-Lsgg. in Essigsäure-Wassergemischen gemessen und mit den Leitff. der Essigsäure und der Salzlsgg. in reinem Wasser verglichen. Wolf hatte gefunden, daß, wenn man einen guten und einen schlechten Leiter, z. B. CH_3COOH und NaCl oder Alkohol und NaCl mischt, der durch das Mischen hervorgerufene Leitf-abfall proportional dem Produkt aus Konz. des schlechten und Eigenleitf. des guten Leiters ist. Der Proportionalitätsfaktor, der eine dem schlechten Leiter eigentümliche Konst. ist, und für ein gewisses Konz-gebiet konst. bleibt, kann als Maß für die Reibungsänderung gelten, die das Wasser den Ionen gegenüber durch die Zumischung der Essigsäure, des Alkohols usw. erleidet. Vf. setzte nun diese Arbeit fort und bestimmte die Leitff. der Lsgg. von 0,025 n NaBr, 0,05 n KCl, 0,05, 0,025 und 0,01 n Na-Acetat in Essigsäure-Wassergemischen, die sich bis zu einer Konz. 10 n in bezug auf Essigsäure erstreckten. Mit Hilfe der Diss-konst. der Essigsäure, die zu $1{,}85 \cdot 10^{-5}$ berechnet wurde, wurde die Leitf. der Gemische ausgerechnet und mit den gefundenen verglichen. Übereinstimmung ist deswegen nicht vorhanden, weil die

1) Z. physik. Chem. **25**. 540 (1898). 2) Ib. **43**. 257—395.
3) Z. physik. Chem. **40**. 222; Jahrb. **9**. 198.

Hinzufügung der Essigsäure die innere Reibung des Lsg-mittels verändert, und man kann aus der Nichtübereinstimmung diesen Reibungseinfluß berechnen. Sei $\varkappa$ die Leitf. der wäss. NaBr- resp. KCl-Lsg., $\varkappa_1$ die der Säure von der Normalität n, und $\varkappa_2$ die Leitf. des Gemisches, dann besteht die Beziehung:

$$\frac{100[(\varkappa+\varkappa_1)-\varkappa_2]}{n\cdot\varkappa}=D,$$

wo D für Konzz. bis zu ca. 1 n aufwärts den konst. Wert 9,45 annimmt und dann bei höheren Konzz. abnimmt. Diese D-Werte geben ein Maß für den verzögernden Einfluß der Essigsäure, als Lsg-medium betrachtet, auf die Bew. der Ionen. Diese Reibungsänderung ist natürlich auch vorhanden, wenn nur Essigsäure gelöst ist, und macht sich ihnen Ionen gegenüber geltend. Wenn man mit Hilfe derselben die Leitff. der Essigsäure korrigiert, und aus den gefundenen Werten die Diss-konst. berechnet, so ergibt sich folgendes:

n	$\varkappa$	D	$\varkappa_{(\text{korr.})}$	$10^5\cdot K$	$10^5\cdot K_{(\text{korr.})}$
5,111	0,001621	7,4	0,002212	0,326	0,61
2,555	0,001855	8,4	0,002257	0,861	1,26
1,277	0,001610	9,3	0,001799	1,29	1,56
0,639	0,001252	9,45	0,001327	1,57	1,75
0,319	0,000923	9,45	0,000948	1,70	1,80
0,159	0,000663	9,45	0,000674	1,77	1,80

Man sieht, daß, während ohne Berücksichtigung der D-Werte die Konstanz von K schon bei 0,25 n aufhört, sie sich bei Berücksichtigung bis 0,6 n erstreckt. Unter Berücksichtigung dieser D-Werte läßt sich nun weiter auch wiederum die Leitf. von Gemischen berechnen und die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten wird eine gute.

Bekanntlich hat die Essigsäure ein Maximum der Leitf. bei ungefähr 3 n. Dieses Maximum wird durch Zusatz von Natriumacetat nach der Seite kleinerer Essigsäurekonzz. verschoben. Bei 0,01 Acetat liegt es bei etwa 3 n, bei 0,025 n Acetat liegt es bei etwa 1,5 n der Säure. Bei Hinzufügung von 0,05 Acetat verschwindet das Maximum vollständig. In diesem Falle ist die Diss. der Essigsäure infolge der Acetationen so weit zurückgedrängt, daß die Säure an der Elektrizitätsleitung kaum mehr teilnimmt und nur noch verzögernd auf die Beww. der $Na^{\cdot}$- und CH_3COO'-Ionen wirkt.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der inneren Reibung und ihrer Beziehung zu der Konz. Arrhenius hat eine Formel $\eta = A^n$ aufgesrellt, in der η die Reibung, A eine Konst. und

n die Konz. ist. Bei Essigsäure, Zucker- und Weinsäure versagt diese Formel vollkommen, denn A bleibt nichts weniger als konst. Für Essigsäure ist die innere Reibung annähernd eine lineare Funktion der Konz., doch versagt eine lineare Formel für andere Stoffe. Eine Beziehung zwischen Konz. und Reibung ließ sich also nicht finden. Doch ließen die Messungen der Reibung (an Essigsäure, Harnstoff, Weinsäure, Zucker, n-Propylalkohol) erkennen, daß die lineare Funktion

$$\eta = 1 + an,$$

wo a eine Konst. ist, gelten würde, wenn mit der Konz. die Molekülarten sich nicht änderten. Die Abweichungen von der linearen Funktion sind entweder proportional der Konz. oder ihrem Quadrat, je nachdem Polymerisation oder Hydratation (Vereinigung von gelösten Molekülen mit dem Lsg-mittel) vorhanden ist. So schließen sich die Reibungswerte für Aceton sehr gut der Formel

$$\eta = A + 0{,}12n + 0{,}0017n^2$$

an. Bei Eintreten von elektrolytischer Diss. wird die Sache erheblich komplizierter. Unter ganz bestimmten zufälligen Bedingungen kann natürlich auch die oben erwähnte Arrheniussche Gleichung richtige Werte ergeben. Zu bemerken ist noch, daß man aus dem Gang der Reibungskurven qualitativ den Verlauf der Gefrierpunktskurve ermitteln kann, auch für höhere Konz. Daraus läßt sich wiederum zurückschließen, daß die Gefrierpunktsgleichung

$$M = 18{,}7 \frac{n_1}{t}$$

(M Mol-gewicht, n_1 die Anzahl Gramm-Substanz auf 100 g Lsg-mittel, t Gefrierpunktserniedrigung) auch für hohe Konzz. richtig bleibt.

Wie wir berichteten[1], hat Kohlrausch aus der Extrapolation der Leitf-Temp-kurven geschlossen, daß alle Leitff. verd. Lsgg. bei etwa —35° die Nulllinie der Leitf. passieren, und Betrachtungen über die Beziehung zwischen der Fluidität des Wassers, deren extrapolierter Temp-kurventeil die Nulllinie bei etwa —34° trifft, und der Leitf. angestellt. Diese Folgerungen Kohlrauschs wurden von Bonsfield und Lowry[2], sowie auch von Kunz[3] angegriffen, welch letzterer seine Versuche im Berichtsjahre eingehender veröffentlicht hat[4]. Seine Resultate sind in der Fig. 27 (S. 198) enthalten. Die Kurven folgen nur in ihren ersten Ansätzen der Temp-formel

$$\varkappa_t = \varkappa_0(1 + \alpha t + \beta t^2),$$

1) Jahrb. 8. 156; 9. 187.
2) Proc. Lond. R. Soc. 70. 42; Jahrb. 9. 197.
3) Jahrb. 9. 196; C. r. 135. 788.
4) Diss. Zürich 1902; Z. physik. Chem. 42. 591—596; L'Electrochimie 9. 17—18.

bei tiefen Tempp. schwenken sie nach oben ab. Die gestrichelte Kurve B zeigt die von der Formel geforderte Fortsetzung der Kurve 4. Die Richtung der Kurven bei höheren Tempp. zeigt aber, wie Kunz hervorhebt, daß, wie Kohlrausch annimmt, die Hauptursache der Temp-variation in der variierenden Viskosität des Lsg-mittels den Ionen gegenüber zu suchen ist.

Gegen die Arbeit von Bonsfield und Lowry sowie auch z. T. gegen diejenige von Kunz wendet sich F. Kohlrausch, Widerstand der Ionen und die mechanische Reibung des Lösungsmittels[1]. Vf. gibt zunächst die Tabelle über die Koeffizienten α und β wieder, die er früher berechnet hat[2]. Das Verhalten der Leitf-werte gegenüber der Temp. läßt sich am besten aus Fig. 28 (S. 199) ersehen. Man sieht, daß sämtliche berechneten Kurven bei ungefähr -35 bis -40^0 die Nulllinie der Leitf. schneiden. Zugleich ist die Änderung der Fluidität des Wassers mit der Temp. eingetragen, die der Formel

$$\Phi_t = 94 \cdot 74\,[1 + 0{,}0249(t - 18) + 0{,}000111\,(t - 18)^2] \text{ C. G. S.}$$

gehorcht. Die unterste Kurve der Fig. 28 gibt die Abhängigkeit der Fluidität von der Temp. wieder, doch ist statt des Faktors 94,74 der Faktor 67 eingesetzt worden, um der Kurve die gewünschte Stellung neben der tiefsten Leitf-kurve zu geben, nämlich neben derjenigen des Natriumvaleriats. Natürlich ist in Wirklichkeit eine solche Extrapolation nicht statthaft, aber die Kurven zeigen zur Genüge den Zusammenhang zwischen der Reibung des Wassers und der Leitf. Interessant ist auch der Vergleich zwischen dieser Figur und der Fig. 27 von Kunz[3], wenn auch bei dem Vergleich berücksichtigt werden muß, daß die Kurven von Kunz sich auf sehr konz. Lsgg. beziehen. In solchen konz. Lsgg. ist wegen der Anwesenheit vieler undiss. Mol. zweifellos das Lsg-mittel und damit die Reibung desselben ein anderes geworden. Die Ansicht von Kunz, daß die Kurven die Nulllinie erst beim absoluten Nullpunkt schneiden, steht übrigens im Widerspruch mit seinen eigenen Versuchen. — Die sämtlichen Betrachtungen lassen sich wohl am besten durch eine Hypothese erklären, die Kohlrausch im Anschluß an diese Veröffentlichung aufstellt. Danach hüllen sich die Ionen, ebenso wie andere in einer Fl. sich bewegende Stoffe in eine Atmosphäre von Wasser ein, die sich gleichzeitig mit den Ionen bewegt. Die Dicke der Atmosphäre ist abhängig von der individuellen Natur des Ions und

1) Proc. Lond. R. Soc. 71. 338—350.
2) Jahrb. 8. 156; 9. 187.
3) C. r. 135. 788 (1902); Jahrb. 9. 196.

ist sehr versch., je nachdem die Ionen polyvalent oder einwertig sind. Mit der Dimension der Atmosphäre wächst auch die Reibung, da

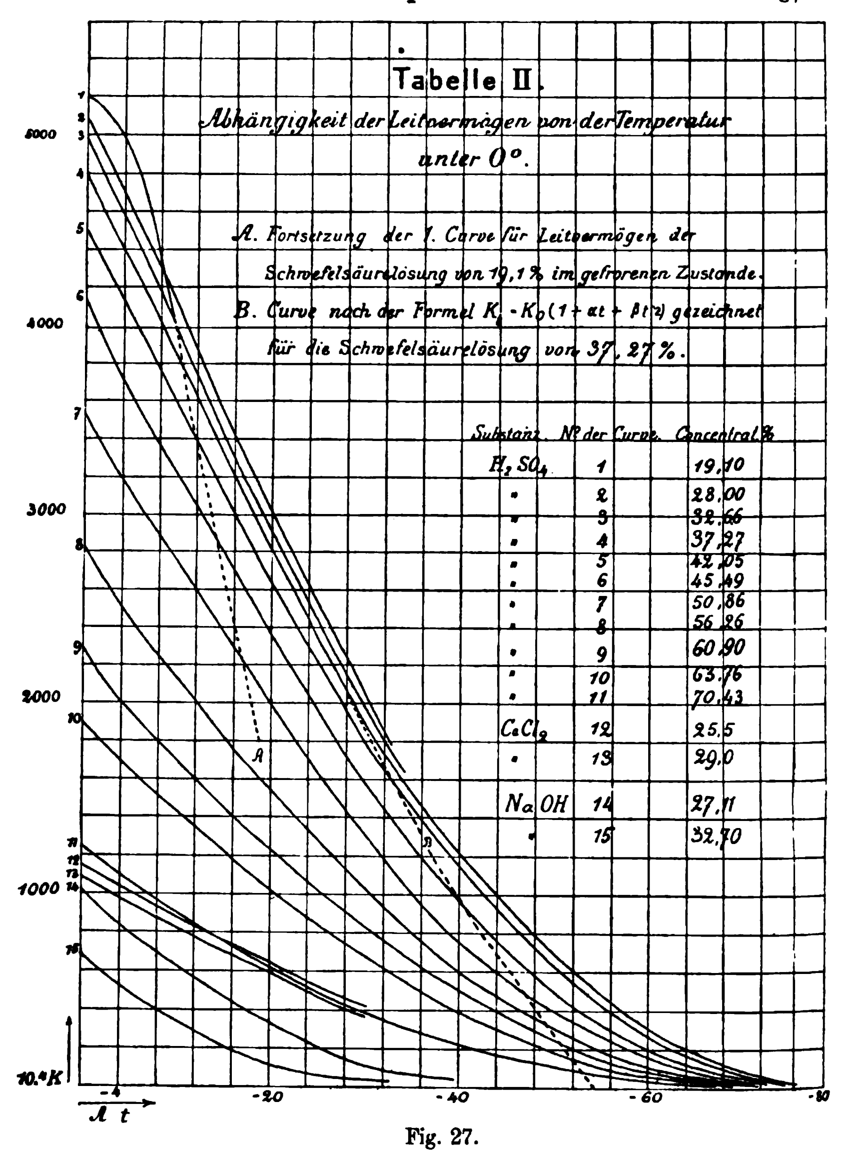


Fig. 27.

der Wid. einer Kugel proportional seinem Radius ist. Bei dieser Bewegung wird also, besonders bei den langsam wandernden Ionen, bei denen man eine starke Atmosphäre voraussetzen kann, nur eine Reibung von Wasser gegen Wasser stattfinden. Da die Bew. dieses

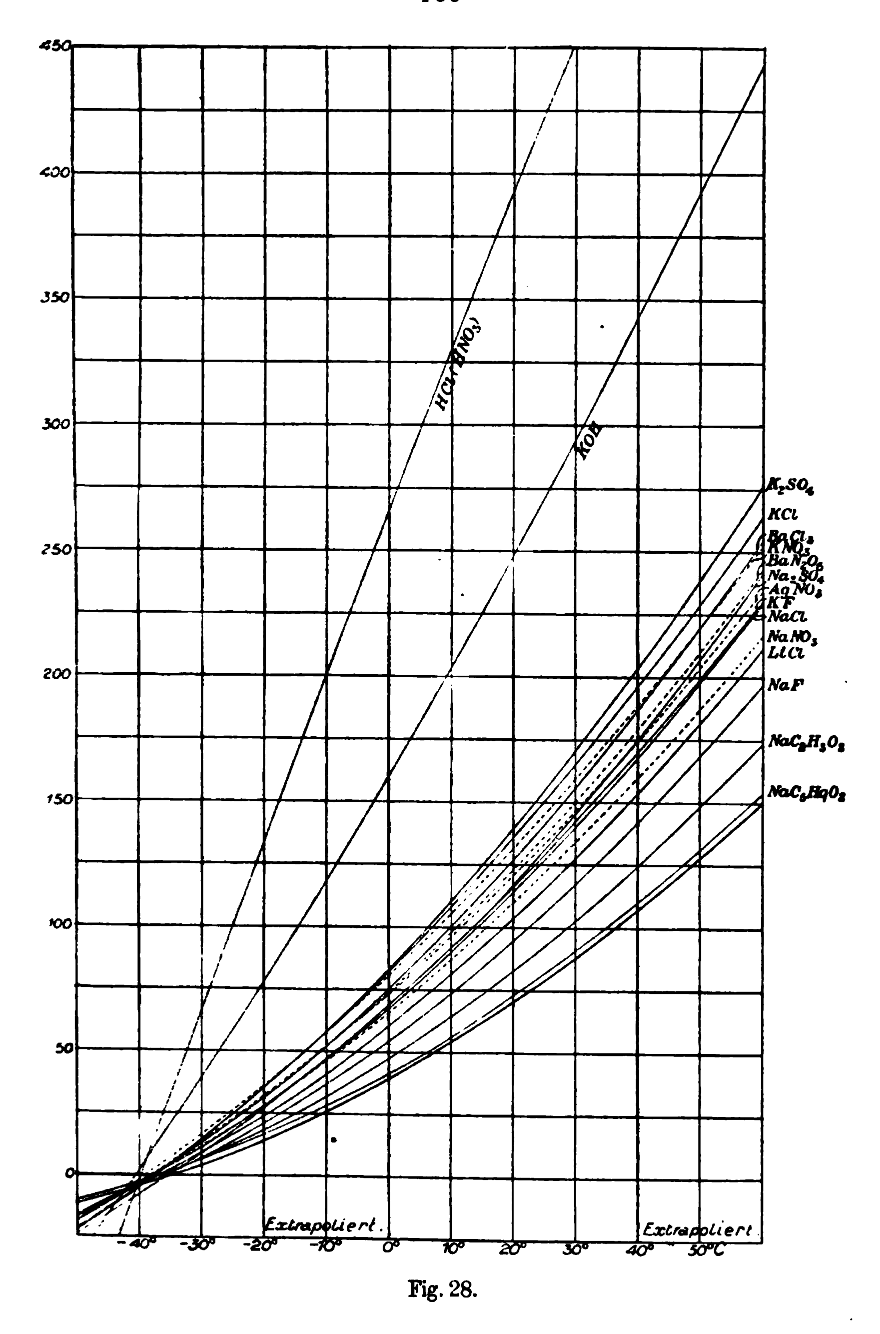


Fig. 28.

Ion-Wasserkomplexes und ihr Temp-koeffizient eine Funktion der Atmosphärenbildung ist und diese wieder eine Funktion der Bew., so muß auch der Temp-koeffizient eine Funktion der Leitf. sein,

was sich, wie Kohlrausch früher gezeigt, bei den einatomigen, einwertigen Ionen bestätigt[1].

Leitvermögen von Gemischen. — F. Barmwater[2] berechnet und bestimmt die Leitfähigkeit von Gemischen schwacher Säuren. Kennt man die Diss-konst. einer Säure, so kann man daraus die Diss. nach dem Ostwaldschen Gesetz berechnen, und kennt man Λ_∞, so ergibt sich hieraus die Leitf. Mischt man zwei Säuren, so ist die Leitf. des Gemisches

$$\varkappa = \Lambda_{1\infty}\eta_1\gamma_1 + \Lambda_{2\infty}\eta_2\gamma_2,$$

worin η die Konzz. und γ die Diss-grade sind. Es sind die Werte für γ_1 und γ_2 zu berechnen. Man gelangt durch eine einfache Rechnung zu dem Ausdruck

$$1-\gamma_1 = k_1\gamma_1(\eta_1\gamma_1 + \eta_2\gamma_2),$$
$$1-\gamma_2 = k_2\gamma_2(\eta_1\gamma_1 + \eta_2\gamma_2),$$

	Λ_∞ des K-Salzes	Säure Λ_∞	$\eta \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$
Essigsäure . . .	102,52	350,2	10,54	148,29	56,417
			20,073	206,25	56,229
			25,393	232,4	56,181
			49,557	324,7	56,606
			93,414	447,04	56,436
	Λ_∞ des Na-Salzes				56,37 i. M.
Glycolsäure . . .	82	350,8	2,604	190,4	6,997
			5,009	276,7	6,783
			12,74	460,6	6,629
			25,10	662,2	6,514
Propionsäure . .	74,93	343,7	3,1243	67,63	75,617
			6,3327	99,09	72,718
			16,108	161,6	70,717
			31,749	229,7	69,597
Buttersäure . .	69,038	337,8	6,6495	106,93	63,201
			16,916	174,13	61,717
			50,128	301,4	61,847
Valeriansäure . .	83,268	352,0	1,3847	47,90	67,283
			3,5225	79,78	64,155
			6,9427	114,9	62,121
			10,4385	142,4	61,270
			13,897	164,6	61,413

1) Jahrb. 8. 156.   2) Z. physik. Chem. 45. 557—565.

worin k_1 und k_2 die Diss-konstt. aus der Gleichung $\eta(1-\gamma) = k\eta^2\gamma^2$ sind. Daraus kann man nun $\varkappa$ berechnen. Vf. bestimmte zunächst die Konst. der für die Untersuchung benutzten Säuren. Aus Λ_∞ für HCl leitet Vf. die Bew. des H˙ zu $l_\infty = 312{,}3$ ab. Für KCH_3COO ergibt sich $\Lambda_\infty = 102{,}52$, demnach für die Bew. des CH_3COO'-Ions $l_\infty = 37{,}85$, daraus wieder für die Essigsäure $\Lambda_\infty = 350{,}2$. k ist in guter Konstanz $56{,}37 \cdot 10^6$ (reziproker Wert der gewöhnlichen Diss-konst. K). Für die anderen Säuren, die Vf. untersuchte, war die Konstanz von k nicht so gut, es sank mit steigender Konz. Für die spätere Berechnung der Leitf. der Gemische wurde deshalb das für die betr. Konz. gefundene k eingesetzt. Vorstehende Tabelle (S. 200) enthält Leitff. einiger Säuren bei versch. Konzz.

Der Vergleich der berechneten und gefundenen Leitf. der Gemische gibt sehr gute Übereinstimmung für Gemische von Essig- und Glycolsäure (Unterschied übersteigt nicht 0,35 %), für die übrigen weniger gut, doch übersteigen die Abweichungen auch bei Essigsäure + Valeriansäure, wo sie am größten sind, nicht 1,4 %. Sie dürften auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Jedenfalls genügt die Übereinstimmung, um die Brauchbarkeit der Diss-theorie für diese Rechnungen darzutun.

Leitfähigkeitsmessungen in wässerigen Lösungen.

Eine sehr sorgfältige Arbeit haben Arthur A. Noyes und William D. Coolidge[1] über die Elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen (I. Beschreibung des Apparates, Versuche mit NaCl und KCl bis hinauf zu 306°) veröffentlicht. Sie haben ein Wid-gefäß konstruiert, welches Leitf-messungen bis zu sehr hohen Tempp. gestattet. Fig. 29 stellt das Gefäß dar. Es besteht aus einem Stahltiegel A von 122 ccm Inhalt, bedeckt mit einem Stahldeckel B, der durch die Schraube C an dem Tiegel befestigt ist. Die ganze innere Fläche des Gefäßes ist mit Platin ausgelegt. Die Dichtung zwischen dem Tiegel A und dem Deckel B ist durch einen, in einer Nute liegenden Golddraht hergestellt. Der Tiegel bildet die eine Elektrode, die andere Elektrode befindet sich auf dem Boden des Gefäßes, und zwar, um die Wid-kapazität zu erhöhen, in einem kleinen Quarztiegel Q. Die Dichtung dieses Quarztiegels gegen den Kessel A ist ebenfalls durch Gold erreicht. M ist eine Glimmerplatte, die durch eine Fußscheibe Z fest aufgedrückt wird. Die Zuführung zu dieser Elektrode ist L_2. Oben

1) Z. physik. Chem. 46. 323—378.

befindet sich eine dritte Elektrode T_2, die auf gleiche Weise abgedichtet ist, und die dazu dient, zu erkennen, ob die Fl. den ganzen inneren Raum ausfüllt. Ist das der Fall, so muß Fl. ausgelassen werden, weil das Gefäß wohl für den Gasdruck, nicht aber für den hydrostatischen Druck geaicht ist.

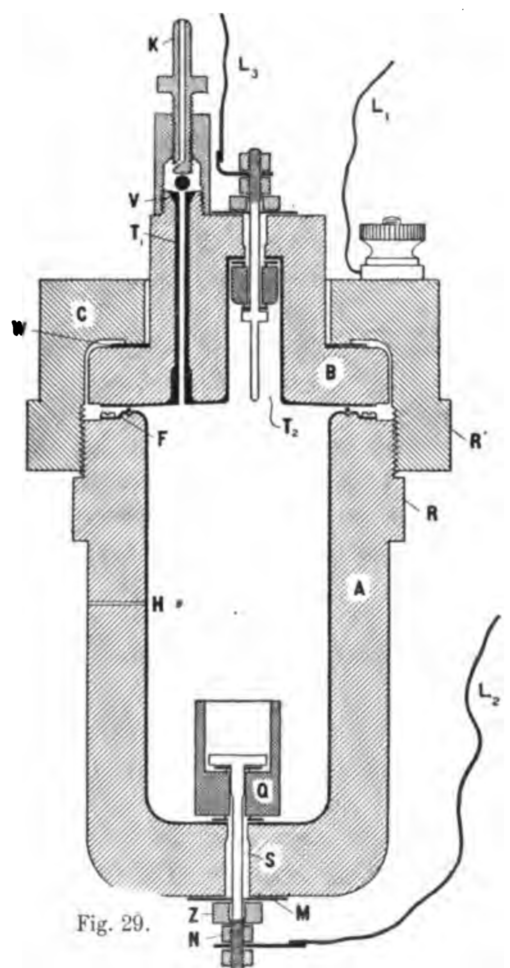


Fig. 29.

Nachdem das Gefäß gefüllt ist, wird durch die Platinröhre T_1 hindurch die Luft ausgepumpt. Darauf wird mittels der Schraube K die Öffnung von T_1 geschlossen, indem eine Kugel darauf gedrückt wird, wie Fig. 29 zeigt. Die übrigen Teile der Bombe sind ohne weiteres aus der Figur verständlich. Die Bombe wird in einen Erhitzer eingesenkt, der mit käuflichem Xylol gefüllt ist. Vff. beschreiben die Einzelheiten der Konstruktion genauer. Messungen wurden bei den Tempp. 18°, 140°, 218°, 281°, 306° ausgeführt; zugleich gestattet der App. die Bestimmung des spez. Vol. der Lsg. Aus der großen Anzahl von Versuchen geben wir nur die Tabelle der mol. Leitff. wieder, die Vff. selber aus ihren Versuchen zusammengestellt haben.

Substanz	Äquivalent pro Liter	18°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0	(110,3)	512	782	984	1078
	0,0005	107,18	493	747	926	1004
	0,002	105,56	482	726	893	960
	0,01	101,95	461	686	830	878
	0,1	92,02	403	577	656	643

Substanz	Äquivalent pro Liter	18°	140°	218°	281°	306°
KCl	0	(131,4)	572	845	1041	1125
	0.0005	128,11	—	—	—	1051
	0,002	126,31	538	786	950	1007
	0,01	122,43	—	—	—	922
	0,1	112,03	447	620	699	686

Vff. besprechen nunmehr die Abhängigkeit der mol. Leitf. von der Konz. bei versch. Tempp. Bekanntlich sind eine Reihe von Formeln für die Diss-konst. gegeben worden[1]. Folgende Gleichungen sind mehr oder weniger brauchbar zur Berechnung der Leitff.

$$\frac{\Lambda_0-\Lambda}{C^{1/2}} = K;\ \Lambda = \Lambda_0 - KC^{1/2} \text{ (Kohlrausch)},$$

$$\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\Lambda^{1/2}C^{1/2}} = K;\ \Lambda = \Lambda_0 - K\Lambda^{1/2}C^{1/2} \text{ (Barmwater)},$$

$$\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\Lambda^{3/2}C^{1/2}} = K;\ \Lambda = \Lambda_0 - K\Lambda^{3/2}C^{1/2} \text{ (van't Hoff)},$$

$$\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\Lambda^2 C^{1/2}} = K;\ \Lambda = \Lambda_0 - K\Lambda^2 C^{1/2} \text{ (Ostwald)}.$$

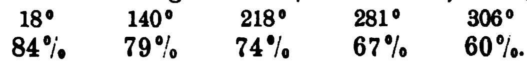
Aus den Messungen der Vff. zeigt sich, daß die Formel von Kohlrausch die beobachteten Werte bis zu den höchsten Tempp. sehr gut wiedergibt. Die Formel von Barmwater dagegen reicht nicht bis zu den höchsten Tempp. Um die Funktion von van't Hoff

$$\Lambda = \Lambda_0 - K\Lambda^n C^{n-1}$$

anwendbar zu machen, muß man den Exponenten n je nach der Natur des Salzes und nach der Temp. verändern. Fig. 30 u. 31 (S. 204) zeigen die Abhängigkeit der Äquivalentleitf. von der Temp. Man sieht, daß sich bei verd. Lsgg. der Temp-koeffizient bis 306° nicht ändert. Bei höheren Konzz. dagegen nimmt der Temp-koeffizient bei wachsender Temp. ab, um schließlich negativ zu werden. Der Diss-grad nimmt, wie die Fig. 32 (S. 205) zeigt, ebenfalls mit wachsender Temp.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 26. 200 (1885); 50. 394 (1893). — Mc. Gregory, ib. 51. 133 (1894); Jahrb. 1. 15. — Barmwater, Z. physik. Chem. 28. 134, 428 (1899); Jahrb. 6. 56. — Sabat, Z. physik. Chem. 41. 224 (1902); Jarhb. 9. 200. — Muller, C. r. 128. 505 (1899); Jahrb. 6. 62. — Kohlrausch, Preuß. Akad. 44. 1002 (1900); Jahrb. 7. 138. — Rudolphi, Z. physik. Chem. 17. 385 (1895); Jahrb. 2. 11. — van't Hoff, Z. physik. Chem. 18. 300 (1895); Jahrb. 2. 12. — Kohlrausch, Z. physik. Chem. 18. 662 (1895); Jahrb. 2. 13. — Storch, Z. physik. Chem. 19. 13 (1896). — Bancroft, ib. 31. 188 (1899); Jahrb. 6. 57. — Jahn, Z. physik. Chem. 37. 499 (1901); Jahrb. 8. 198; Z. physik. Chem. 41. 265, 288 (1902); Jahrb. 9. 55. — Nernst, Z. physik. Chem. 38. 493 (1901); Jahrb. 8. 199.

ab, und zwar um so stärker, je konz. die Lsg. ist. Die Diss-grade, die bei beiden Salzen fast gleich sind, haben für 0,1 n-Lsg. die Werte:



18°	140°	218°	281°	306°
84%	79%	74%	67%	60%.

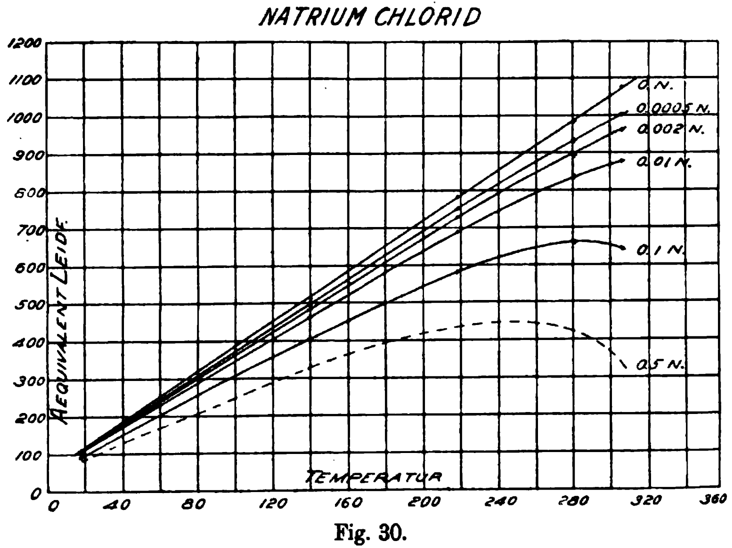


Fig. 30.

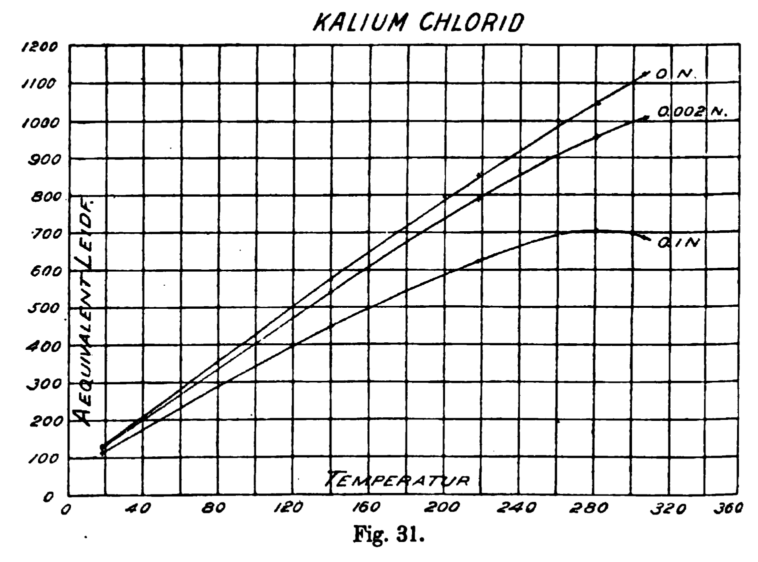


Fig. 31.

Um Zahlen für die Diss-konst. $K = \frac{1-x}{C^{1/3}}$ zu geben:

Salz	18°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0,366	0,448	0,573	0,745	0,877
KCl	0,321	0,468	0,577	0,713	0,853

Das Verhältnis von Leitff. von KCl und NaCl nimmt mit wachsender Temp. ab. Bei 18° beträgt es 1,19, bei 306° dagegen 1,04. Es scheint demnach, daß die Wanderungsgschw. von Na- und K-Ionen bei höheren Tempp. sich nähern. Die Leitf. des Dampfes der 0,1 normalen Lsgg. entzieht sich wegen ihrer Kleinheit der Messung, jedenfalls ist sie mindestens 200000mal so klein als die der Fl. Das spez. Vol. der 0,02 n. Lsg., welches gleich dem des Wassers gesetzt werden kann, beträgt bei 218° 1,186, bei 281° 1,336, bei 306° 1,434. Die Ausdehnungen der beiden 0,1 n. Lsgg. sind so gut

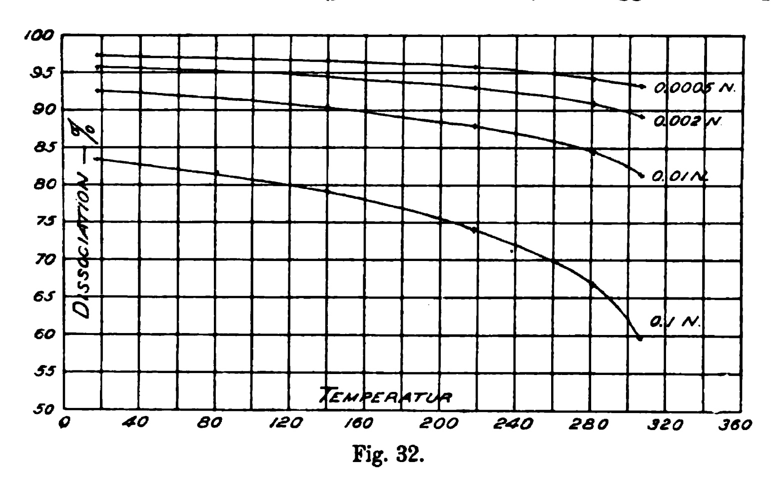


Fig. 32.

wie gleich, aber etwas kleiner als die des Wassers. Das Verhältnis der spez. Voll. von 306° und 4° beträgt 1,422, während es beim Wasser 1,434 beträgt.

Genaue Messungen über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen bei 0° hat W. C. Dampier Whetham[1] gemacht in Fortsetzung früherer Versuche[2]. Die Wid-gefäße wurden in Eis gekühlt. Vf. bestimmte die Leitff. für versch. Verdd., zeichnete die Kurven und interpolierte daraus die in folgender Tabelle (S. 206 oben) stehenden Werte. m ist die Anzahl Grammäquivalente auf 1000 g Lsg., unter λ stehen die Äquivalentleitff. bei 0° und unter α die Werte λ_v/λ_∞, die aber nicht identisch mit den Diss-graden sind, weil Komplexbildungen und Fluiditätsänderungen hier eine Rolle spielen dürften.

Fritz Vogel gibt bei Gelegenheit einer Untersuchung über Nitrite[3] eine Reihe von Leitf-werten. Zunächst beschreibt er die

1) Proc. R. Soc. 71. 332—338.
2) Jahrb. 7. 142.
3) Z. anorg. Chem. 35. 385—413.

m	KCl		1/2 BaCl2		1/2 K2Cr2O7		1/2 CuSO4		1/2 MgSO4	
	λ	α	λ	α	λ	α	λ	α	λ	α
0,00001	807	1,000	746	1,000	813	0,991	696	0,998	699	0,983
0,00002	807	1,000	746	1,000	804	0,980	692	0,993	694	0 976
0,00005	807	1,000	745	0,998	781	0,952	684	0,981	685	0,963
0,0001	806	0,999	742	0,995	763	0,929	674	0,967	676	0,950
0,0002	806	0,998	739	0,990	740	0,902	660	0,947	663	0,932
0,0005	803	0,996	731	0,980	722	0,880	633	0,908	639	0,899
0,001	800	0,992	723	0,969	714	0,870	602	0,863	614	0,864
0,002	796	0,987	711	0,953	709	0,864	563	0,807	579	0,814
0,005	787	0,976	690	0,925	708	0,863	500	0,717	512	0,720
0,01	776	0,962	669	0,896	704	0,858	445	0,638	468	0,659
0,02	761	0,944	645	0,864	695	0,847	388	0,557	417	0,587
0,03	752	0,932	629	0,843	685	0,834	357	0,512	387	0,545
0,05	740	0,917	607	0,813	669	0,815	326	0,468	353	0,497
0,1	723	0,896	581	0,778	643	0,783	282	0,405	309	0,435
0,2	705	0,874	554	0,742	615	0,749	243	0,348	270	0,380
0,4	692	0,858	530	0,710	—	—	205	0,294	229	0,322
0,5	690	0,855	522	0,699	—	—	192	0,275	222	0,313
1,0	690	0,856	496	0,665	—	—	160	0,230	188	0,264
1,2	694	0,860	490	0,657	—	—	152	0,218	176	0,248
1,5	—	—	481	0,645	—	—	145	0,208	161	0,227
2,0	—	—	472	0,623	—	—	135	0,194	136	0,192
3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	94,5	0,133

Darst. einer Anzahl von Nitriten der Alkali- und Erdalkalimetalle und der Metalle Zn, Cd, Tl, Mg, Be. Leitf-messungen wurden nur an den drei Erdalkalinitriten gemacht; er fand folgende Werte:

1000 η	Λ			1000 η	Λ		
	1/2 Ba(NO2)2	1/2 Sr(NO2)2	1/2 Ca(NO2)2		1/2 Ba(NO2)2	1/2 Sr(NO2)2	1/2 Ca(NO2)2
5,0	—	23,9	—	0,6	76,0	76,0	75,5
4,0	—	31,8	—	0,4	83,0	82,1	81,0
3,0	40,3	40,8	—	0,2	92,1	92,5	88,5
2,5	45,5	46,0	45,5	0,1	99	99,0	96,0
2,0	51,3	51,8	51,2	0,05	105	105	103
1,5	58,1	58,8	58,0	0,01	114	120,4	116
1,0	66,4	67,6	66,4	0,005	115	121	120
0,8	70,9	71,9	70,6	∞	122	125	124

Ein Vergleich mit den Nitraten zeigt ein erheblich größeres Leitv. der Nitrite, ebenso wie die Alkalinitrite besser leiten als die Alkalinitrate. Vf. bestimmte dann mit dem Apparat von Jahn[1] die Überführungszahlen des Baryumnitrits und fand für die Überführungs-

1) Jahrb. 8. 185.

zahl des Anions im Mittel von zwei Versuchen 0,5877. Unter Annahme der Bew. des Ba-Ions zu 43,29 ergibt sich diejenige des NO_2-Ions zu 61,71, während diejenige des NO_3-Ions 53,4 ist. Ferner machte Vf. Gefrierpunktversuche, um den Diss-grad zu ermitteln. Der Wert des van't Hoffschen Faktors i beträgt für eine 2 n. $Ba(NO_2)_2$-Lsg. 2,54, für eine $^1/_5$ n. Lsg. 2,48, während der Wert für $Ba(NO_3)_2$ nur 2,19 ist. Demnach sind die Nitrite stärker diss. als die Nitrate, was neben der größeren Bew. zu der höheren Leitf. beiträgt.

In einer Arbeit Verbindungen des einwertigen Vanadins, I. Mitt.: Vanadylsulfate und Vanadylsulfite[1] beschreiben J. Koppel und E. C. Behrendt die Darst. einer Anzahl solcher Verbb. und teilen die Leitff. folgender Salze mit: $2VOSO_4H_2SO_45H_2O$, $VOSO_4$, $(NH_4)_2SO_4 2VOSO_4$, $Na_2SO_4 2VOSO_4$, $K_2SO_4 2VOSO_4$, $(NH_4)_2SO_4VOSO_4$, $Na_2SO_4VOSO_4$, $K_2SO_4VOSO_4$. Wir geben hier nur die Leitf-messungen am reinen Vanadylsulfat $VOSO_4 2H_2O$ wieder. φ ist Verd., $\varDelta$ die mol. Leitf.

φ =	3200	6400	12800	25600	51200
$\varDelta$ =	103,1	124,0	146,1	172,5	215,6.

Nach Ossipoff wird wäss. Lsg. von $VOCl_3$ bei langem Stehen in geschlossenem Gefäß trüb und gelb. A. Agafonoff bestimmte die Elektrische Leitfähigkeit von $VOCl_3$ in Wasser[2] und fand, daß dieser Vorgang mit einer Zunahme der Leitf. und dann folgender Abnahme zusammentrifft. Es wurden die Leitff. bei versch. Tempp. gemessen. Die Leitf. einer frisch bereiteten Lsg. von 1 Mol. $VOCl_3$ in 74,06 l H_2O beträgt 179,8 bei 18° und wächst in 46 Tagen auf 200,83, um nach 55 Tagen auf 178,34 zu sinken. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

R. De Muynck arbeitete Über die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Chloralhydrat[3]. Der Wid. von Chloralhydratlsgg. nach der Kohlrauschschen Methode gemessen, ändert sich während der Messung. Die Zunahme der Leitf. kann nicht auf Zerfall in Chloral und Wasser zurückgeführt werden, sondern es müssen Zerss. stattfinden, bei denen die Gschw. des Stromwechsels und die Diffusion maßgebend sind. Durch Elektrolyse mit Gleichstrom findet Zers. unter HCl-Bildung statt. Ob eine Diss. stattfindet oder Verunreinigungen die Ursache sind, ist nicht zu entscheiden.

1) Z. anorgan. Chem. 35. 154—186.
2) J. russ. phys.-chem. Ges. 35. 649—651; Chem. Centr. 1903. II, 1269.
3) Ann. soc. Brux. 27. 186—191; Beibl. Ann. Phys. 28. 119.

Nichtwässerige Lösungsmittel; Dissoziationskraft.

Wie wir auf S. 153 mitteilten, hat G. G. Longinescu die Polymerisation organischer Flüssigkeiten[1] aus einer Beziehung berechnet, die er zwischen den absoluten Siedetempp. zweier organischer Verbb., ihren Dichten bei 0° und den Atomzahlen einer Molekel abgeleitet hat. Weichen die Fll. von der Formel ab, so ist auf Polymerisation zu schließen, und man kann diese aus der Abweichung berechnen. Er erhielt in guter Übereinstimmung mit den von Ramsay aus der Oberflächenspannung ermittelten Werten für

Wasser	4,6	Ameisensäure	2
Acetonitril	3	Propylalkohol	1,7
Methylalkohol	3,1	Aceton	1,6
Äthylalkohol	2,2	Nitroäthan	1,4
Essigsäure	2	Anilin	1,3.

In einer anderen Arbeit[2] teilt Vf. die Polymerisationsgrade einer Anzahl anorganischer Stoffe mit.

Betreffs der Polymerisation ist ferner eine Arbeit von A. E. Dunstan und W. H. C. Jemmet, Vorläufige Mitteilung über die Viskosität von Flüssigkeitsgemischen[3] von Interesse. Vff. mischten je zwei Fll., die entweder beide nicht assoziiert sind, oder beide assoziiert, oder von denen nur einer Assoziation aufweist. Die Viskosität ist eine additive Eigenschaft, wenn beide Stoffe keine Assoziation zeigen, z. B. wie bei Äthylacetat und Benzol oder Benzol und CS_2. In den anderen Fällen, wo einer oder beide Stoffe assoziiert war, traten Minima oder Maxima der Viskosität auf. Äthylalkohol und Wasser zeigt ein Maximum bei einer Zus. von $2H_2O + C_2H_6O$. Offenbar diss. sich hier die beiden Stoffe gegenseitig, wie eine solche Diss. von Jones und Murray[4] bei der Mischung assoziierter Körper auch sonst gefunden worden ist.

Ein ähnliches Thema behandelt eine Untersuchung von J. F. Bottomley: Die Molekularformen einiger geschmolzener Salze, wie sie durch ihre molekulare Oberflächenenergie bestimmt werden[5]. Die elektrolytische Leitf. geschmolzener Salze ist wahrscheinlich auf eine starke Polymerisation der Salze zurückzuführen. Die polymerisierten Mol. werden dann z. T. diss. Vf. be-

1) Ann. scientif. de l'Univers. de Jassy **1903**.
2) J. chim.-phys. **1**. 391—399.
3) Proc. Chem. Soc. **19**. 215—216; Chem. Centr. **1904**. I, 72.
4) Am. Chem. J. **30**. 193.
5) Proc. Chem. Soc. **19**. 272; Chem. Centr. **1904**. I, 139.

stimmte die Änderung der kapillaren Eigenschaften mit der Temp. Experimentelle Schwierigkeiten verursachten schlechte Resultate bei einer Reihe von Salzen; bei $NaNO_3$ und KNO_3 ergab sich eine sehr große Abnahme der Kapillarkonst. mit der Temp. Der Wert der Konst. müßte 2,12 betragen, wenn das Verhalten normal wäre; er beträgt aber bei $NaNO_3$ 0,503 und bei KNO_3 0,445. Danach müßten 9—10 Moll. sich zu einem Komplexmol. vereinigt haben, und wenn man annimmt, daß starke Polymerisation mit einem starken Diss-vermögen verbunden ist, so ist die starke Diss. in den geschmolzenen Salzen erklärlich.

Eine sehr eingehende und wichtige Arbeit über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel hat P. Walden[1] im Berichtsjahre veröffentlicht. Die Arbeit ist bereits seit mehreren Jahren im Gange; Vf. beabsichtigt, die Beziehung der ionisierenden Kräfte von Lsg-mitteln mit ihren sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, z. B. auch ihrer Konstitution, zu ermitteln. Das Programm der Arbeit ist folgendes: Zunächst wurde mit Hilfe von Leitf-messungen der Reinheitsgrad der versch. Lsg-mittel bestimmt, durch viele chemische Manipulationen das Lsg-mittel noch mehr gereinigt, bis Vf. zu einer Minimalleitf. gelangte. Ferner wurde zur weiteren Charakterisierung der Lsg-mittel die DC herangezogen und diese dazu benutzt, um einen Zusammenhang zwischen ihr und der diss. Kraft aufzudecken oder zu bestätigen. Sodann wurden Lsgg. von Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, hergestellt und die Leitff. und Temp-koeffizienten gemessen. — Der uns vorliegende erste Teil enthält zunächst eine sehr eingehende kritische Zusammenstellung alles dessen, was bisher auf dem elektrochemischen Gebiete der organischen Lsg-mittel gearbeitet und gedacht worden ist. Vf. hat zu seinen eigenen Versuchen die Lsg-mittel in folgende Gruppen geteilt: Alkohole, Aldehyde, Säuren, Säureanhydride, Säurechloride und -bromide, Ester, Säureamide, Nitrile, Rhodanide, Senföle, Nitroverbb., Nitrosodimethylin, Äthylaldoxime und Ketone.

Die Tabelle auf Seite 210 gibt die vom Vf. gefundenen Eigenleitff. der reinsten Fraktionen bei 25°, zum Teil auch bei 0° wieder. In folgendem bedeutet: Sdp. = Siedepunkt, $\varkappa_0$ die spez. Leitf. in reziproken Ohm ermittelt bei 0°, $\varkappa_{25}$ dasselbe bei 25°, c der Temp-Koeffizient der Leitf. Allgemein zeigte sich, daß die üblichen chemischen Reinigungsmethoden bei weitem nicht ausreichen, um eine Garantie für die größtmögliche zu bieten. Vor allen Dingen er-

1) Z. physik. Chem. **46**. 103—188.

Substanz	$\varkappa_{25^\circ}$	$\varkappa_{0^\circ}$	DC_{20°
Methylalkohol CH_3OH	$1,45 \cdot 10^{-6}$	—	32.5
Äthylalkohol C_2H_5OH	$1,985 \cdot 10^{-7}$	$1,487 \cdot 10^{-7}$	21,7
Acetaldehyd CH_3COH	—	$1,20 \cdot 10^{-6}$	21.1
Propionaldehyd C_2H_5COH	$8,49 \cdot 10^{-7}$	—	18.5
Isovaleraldehyd C_4H_9COH	$0,994 \cdot 10^{-7}$	$0,794 \cdot 10^{-7}$	—
Furfurol $C_4H_3O \cdot COH$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	—	—
Benzaldehyd C_6H_5COH	$1,6 \cdot 10^{-7}$	—	—
Salicylaldehyd $C_6H_4(OH) \cdot COH$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	13,9
Anisaldehyd $C_6H_4(OCH_3) \cdot COH$	$1,195 \cdot 10^{-7}$	$0,908 \cdot 10^{-7}$	15.5
Thioessigsäure CH_3COSH	ca. $20,0 \cdot 10^{-7}$	—	12.8
Essigsäureanhydrid $(CH_3CO)_2O$	$11,8 \cdot 10^{-7}$	—	17.9
Isobuttersäureanhydrid $(C_3H_7CO)_2O$ . . .	$1,598 \cdot 10^{-7}$	$0,994 \cdot 10^{-7}$	13.6
Acetylchlorid CH_3COCl	$9,53 \cdot 10^{-7}$	—	15,5
Acetylbromid CH_3COBr	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	16,2
Schwefelsäuredimethylester $SO_2(OCH_3)_2$.	$3,43 \cdot 10^{-7}$	—	46.5
Cyanessigsäuremethylester $CH_2CNCOOCH_3$	$4,46 \cdot 10^{-7}$	—	28,8
Cyanessigsäureäthylester $CH_2CNCOOC_2H_5$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	—	26.2
Benzoylessigsäureester $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	$0,90 \cdot 10^{-7}$	—	9.2
Malonsäuredimethylester $CH_2(COOCH_3)_2$.	$1,20 \cdot 10^{-7}$	$0,794 \cdot 10^{-7}$	10.3
Formamid $HCONH_2$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	—	>84
Acetamid CH_3CONH_2 . . . . $\varkappa_{81}$ =	29	—	59.2
Acetonitril CH_3CN	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$3,195 \cdot 10^{-7}$	35.8
Propionitril C_2H_5CN	$<0,1 \cdot 10^{-8}$	—	27,2
Glykolsäurenitril $HC(OH)CN \cdot H$	$8,43 \cdot 10^{-6}$	$5,16 \cdot 10^{-6}$	67,9
Milchsäurenitril $CH_3CH(OH)CN$	—	$3,16 \cdot 10^{-6}$	37,7
Äthylencyanid $(CH_2CN)_2$ . . . $\varkappa_{60}$ =	$1,50 \cdot 10^{-6}$	—	—
Benzonitril C_6H_5CN	$3,31 \cdot 10^{-6}$	—	—
Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	—	—
Methylrhodanid CH_3SCN	$1,46 \cdot 10^{-6}$	—	35,9
Äthylrhodanid C_2H_5SCN	$2,62 \cdot 10^{-6}$	—	26.5
Methylsenföl CH_3NCS . . . . $\varkappa_{50}$ =	$3,3 \cdot 10^{-7}$	—	19.7
Äthylsenföl C_2H_5NCS	$4,65 \cdot 10^{-7}$	—	19,4
Nitromethan CH_3NO_2	$5,44 \cdot 10^{-7}$	—	38,2
Salpetersäureäthylester $C_2H_5ONO_2$ . . .	—	$4,4 \cdot 10^{-7}$	19.4
Nitrosodimethylin $(CH_3)_2N \cdot NO$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	—	53.3
Aceton CH_3COCH_3	$2,27 \cdot 10^{-7}$	—	20.7
Acetylaceton $CH_3COCH_2COCH_3$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	—	25,1

hält man bei der fraktionierten Destillation von Körpern, die während der Destillation einen konst. Sdp. haben, versch. Fraktionen von ganz außerordentlich versch. Leitff. Zwei Beispiele, die wir weiter unten anführen, werden dies illustrieren. Im einzelnen ist folgendes zu bemerken:

Alkohole. — Methylalkohol hat eine Leitf. von $1,45 \cdot 10^{-6}$. Man kann Alkohol, der eine solche Reinheit noch nicht hat, mittels

Durchleiten von CO_2 und wasserfreier Luft reinigen, ähnlich wie es beim Wasser der Fall ist. Die Selbstionisation des Alkohols kann man nach drei versch. Formeln annehmen, nämlich

$$CH_3OH \rightleftarrows CH_3O' + H^{\cdot},$$
$$CH_3OH \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + OH',$$
$$CH_3OH \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + H^{\cdot} + O''.$$

Äthylalkohol hatte nach seiner ersten Destillation, während welcher der Sdp. 78,5° blieb, noch eine Leitf. von $0{,}9 \cdot 10^{-6}$. Nach abermaliger Destillation erhielt Vf. eine Leitf. von $0{,}45 \cdot 10^{-6}$ und bei dritter Wiederholung der Operation eine solche von $0{,}2 \cdot 10^{-6}$. Ähnlich wie bei Methylalkohol kann man folgende Diss-gleichungen annehmen:

$$C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O' + H^{\cdot},$$
$$C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5^{\cdot} + OH',$$
$$C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5^{\cdot} + H^{\cdot} + O''.$$

Wie bei den Alkoholen, so ist auch bei allen anderen Gruppen zu bemerken, daß das erste Glied einer homologen Reihe die größte Eigenleitf. besitzt.

Aldehyde. — Die Meßresultate finden sich in der Tabelle S. 210. Auch hier haben die ersten Glieder die größte Eigenleitf. Infolge Anwesenheit eines O-Atoms besitzen die Aldehyde schwach basische Eigenschaften. Dieses Sauerstoffatom kann aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergehen, und parallel damit basische Funktionen entw., wie im vorigen Jahrbuch am Beispiel des Dimethylpyrons gezeigt ist.[1] Die Aldehyde sowie ihre salzartigen Verbb. besitzen in wäss. Lsgg. eine merkliche und mit der Verd. ansteigende Leitf. Folgende von M. Centnerszwer gemachten Messungen bestätigen dieses. Die Werte gelten für 25° in wäss. Lsg.

	Äthyläther	Lävulose	Acetaldehyd	Paraldehyd	Furfurol	Aceton
$v =$	2	4	2	2	2	2
$\Lambda =$	0,065	1,54 (wächst mit der Zeit)	0,096	0,59	0,15 (wächst mit der Zeit)	0,017

Daß die salzartigen Verbb. der Aldehyde in konz. wäss. Lsgg. existieren und Ionen abspalten, zeigt folgende Tabelle (S. 212) von Centnerszwer. Erwähnt sei, daß die Aldehyde auch in fl. NH_3 Elektrolyte sind. Was die Diss. anlangt, so kann man in mehrfacher Weise eine schematische Darst. finden. Erstens kann man wegen der La-

1) Jahrb. 9. 91 ff.

	HCl allein	1 Mol HCl + 1 Mol Paraldehyd	1 Mol HCl + 1 Mol Acetaldehyd	1 Mol HCl + 1 Mol Furfurol	1 Mol HCl + 1 Mol Aceton
v	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
4	373	348	362	356	362
8	383	374	380	374	381
16	396	394	391	386	394
32	405	406	—	395	403

bilität der Atomgruppierung in den Aldehyden eine intramol. Umlagerung annehmen, z. B.

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \rightleftarrows CH_2:C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow H\end{matrix} \rightleftarrows \left(CH_2:C\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow H\end{matrix}\right)^{\cdot} + OH',$$

was den basischen Funktionen Rechnung tragen würde, oder unter Berücksichtigung des amphoteren Charakters der Aldehyde:

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \rightleftarrows CH_2:C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow H\end{matrix} \rightleftarrows \left(CH_2:C\begin{matrix}\nearrow OH'\\ \searrow \end{matrix}\right) + H^{\cdot}.$$

Zweitens liegt Polymerisation vor, bei der labile Gebilde, wie z. B.

$$\begin{matrix} & \mathrm{IV} & \\ CH_3C: & O & :CCH_3, \\ | & & | \\ H & & OH \end{matrix}$$

entstehen können, welche sowohl H˙-Ionen, als auch OH'-Ionen abspalten können.

Säuren und Säureanhydride; Säurechloride und -bromide. — Sämtliche Säurederivate zeigen eine meßbare Selbstionisation und zwar auch hier wieder die ersten Glieder der homologen Reihe die größte. Für die Diss-formeln lassen sich folgende Gleichungen diskutieren:

1. $CH_3COSH \rightleftarrows CH_3COS' + H^{\cdot}$; da die Säure polymerisiert ist, so ist eine stufenweise Spaltung vorhanden;
2. $\begin{matrix}CH_3CO\searrow\\ CH_3CO\nearrow\end{matrix}O \rightleftarrows \left(CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}\right)' + (CH_3CO)^{\cdot} \rightleftarrows 2CH_3CO^{\cdot} + O''$;
3. in gleicher Weise auch beim Isobuttersäureanhydrid;
4. $CH_3COX (X = Cl, Br\ldots\ldots) \rightleftarrows CH_3CO^{\cdot} + X'$.

Da einige Säureanhydride, z. B. Phtalsäureanhydrid, eine Karbonylgruppe haben, die einen aldehydartigen Charakter verrät, so kann man auch die Formeln annehmen:

$$\begin{matrix}CH_3CO\searrow\\ CH_3CO\nearrow\end{matrix}O \rightleftarrows \begin{matrix}CH_2:C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow\end{matrix}\\ CH_3CO\nearrow\end{matrix}O \rightleftarrows \begin{matrix}CH_2:C\begin{matrix}\nearrow O'\\ \searrow\end{matrix}\\ CH_3CO\nearrow\end{matrix}O \quad + H^{\cdot}.$$

Erinnert sei an die Leitf. der Ameisensäure $1{,}5 \cdot 10^{-5}$, die eine starke Selbstionisation vermuten läßt. Die Diss. kann durch folgende Gleichungen symbolisiert werden:

1. $HCOOH \rightleftarrows HCOO' + H^{\cdot}$, oder im Hinblick auf die Labilität der Ameisensäuremolekel und die Tendenz zur Polymerisation:

2. $HCOOH \rightleftarrows C\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} \rightleftarrows \left(C\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}OH\\O\end{smallmatrix}\right)' + H^{\cdot}$, bezw. ein Polymeres dieses ungesättigten Anions.

Die Ester. — Der Schwefelsäuredimethylester zeigt sehr eklatant die Notwendigkeit, sich nicht auf den konst. Siedepunkt als Beweis der Reinheit zu verlassen. Das Präparat hatte nach der ersten Destillation die Leitf. $3{,}3 \cdot 10^{-5}$. Bei fraktionierter Destillation im Vakuum bei 75,5° ergaben sich 3 Fraktionen, von denen die beiden ersten 0,9, die letzte $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ hatte. Nun wurde der Ester mit Phosphorpentoxyd versetzt, geschüttelt und fraktioniert; die Leitf. betrug $2{,}6 \cdot 10^{-6}$, der Ester war also um 10mal reiner geworden. Schließlich wurde nochmals mit P_2O_5 geschüttelt und es ergab sich eine Leitf. von $1 \cdot 10^{-6}$. Der Ester wurde während eines Jahres in gut geschlossenem Gefäß aufbewahrt und hatte dann die Leitf. $11{,}1 \cdot 10^{-5}$. Nach längerer Fraktionierung desselben ergab sich schließlich ein Ester von der Minimalleitf. $0{,}34 \cdot 10^{-6}$. Für die Formulierung der Selbstdiss. kann man folgende Rkk. annehmen:

$$SO_2(OCH_3)_2 \rightleftarrows SO_2(OCH_3)O' + CH_3^{\cdot} \rightleftarrows SO_2(O)_2'' + CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot}.$$

Daneben könnte noch ein anderes Schema in Frage kommen (analog $CH_3COOR \rightleftarrows CH_3CO^{\cdot} + OR'$):

$$SO_2(OCH_3)_2 \rightleftarrows SO_2^{\cdot\cdot} + 2\,CH_3O'.$$

In ähnlicher Weise wurden die Cyanessigsäure-, Benzoylessigsäure- und Malonsäureester untersucht. Die Selbstionisation dieser vier auch chemisch sehr rk-fähigen Ester kann durch folgende Gleichungen angedeutet werden:

1. $CH_2CNCOOR \rightarrow CH_2CNCOO' + R^{\cdot}$; bezw.

1a. $CH_2CNCOOR \rightarrow H^{\cdot} + (HCCN \cdot COOR)' \rightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} + (CCNCOOR)''$;

2. $C_6H_5COCH_2COOR \rightarrow C_6H_5COCH_2COO' + R^{\cdot}$, bezw.
$\rightarrow H^{\cdot} + (C_6H_5CO \cdot CH \cdot COOR)' \rightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} + (C_6H_5CO \cdot C \cdot COOR)''$;

3. $CH_2(COOR)_2 \rightarrow CH_2(COOR) \cdot COO' + R^{\cdot} \rightarrow CH_2(COO)'' + R^{\cdot} + R^{\cdot}$, bezw.

3a. $CH_2(COOR)_2 \rightleftarrows \left(\underset{\swarrow}{H}C(COOR)_2\right)' + H^{\cdot} \rightleftarrows \left[\underset{\swarrow\searrow}{C}(COOR)_2\right]'' + H^{\cdot} + H^{\cdot}$,

d. h. in allen drei Typen (Cyanessig-, Benzoylessig- und Malonsäureester) diss. die Methylengruppe stufenweise Wasserstoffionen ab.

Wahrscheinlich tritt daneben noch eine Diss. in Säureionen und Alkylionen ein. Diese Ansicht wird an der Hand chemischer Erfahrungen eingehender besprochen.

Säureamide. — Das Formamid ist wieder ein Beispiel für die geringe Brauchbarkeit chemischer Prüfungsmethoden. Das chemisch reine, durch Destillation bezw. Ausfrierenlassen gewonnene Formamid verringert seine Leitf. bei fortgesetzter Destillation auf $^1/_{70}$. Ähnlich verhält es sich mit dem Acetamid. Beide weisen eine ganz außerordentlich große Leitf. auf, so daß man ihnen eine Selbstdiss. zuschreiben muß, die ebenso groß ist, wie diejenige der geschmolzenen Salze. Die Spaltung der Säureamide kann nach versch. Formen verlaufen, z. B.

1. $HCONH_2 \rightleftarrows HCONH' + H^{\cdot} \rightleftarrows (HCON)'' + H^{\cdot} + H^{\cdot}$,
2. $HCONH_2 \rightleftarrows (HCO)^{\cdot} + NH_2'$.

Die erste Gleichung wird begründet durch die Existenz von Mono- und Dinatriumsalzen, während die Bildung des Anions NH_2' sich aus Analogie zu der Diss. des fl. NH_3 ergibt. Da Formamid unzweifelhaft ein hochmol. Körper ist, so ist anzunehmen, daß in demselben auch tautomere Formen (Isoamide) möglich sind, z. B.

$$\rightleftarrows C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C\begin{matrix}\diagup OH \\ = NH, \\ \diagdown H\end{matrix}$$

allgemein $$RC\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NR_1\end{matrix} \rightarrow \left(RC\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NR_1\end{matrix}\right)' + H^{\cdot}.$$

Auch diese Annahmen werden durch chemische Erfahrungen gestützt.

Nitrile. — Das Acetonitril verlangt auch wiederum eine sehr sorgfältige Behandlung; erst nach etwa hundertmaliger Destillation gelangte Vf. zu einem Endwert. Auch in der homologen Reihe der Nitrile wird die Eigenleitf. um so kleiner, je weiter das Objekt vom Anfangsglied sich entfernt.

	HCN	CH_3CN	C_2H_5CN
Minimalwert . .	$\varkappa_0 = 0{,}047 \cdot 10^{-5}$	$\varkappa_0 = 0{,}32 \cdot 10^{-6}$	$\varkappa_0 < 0{,}1 \cdot 10^{-8}$

Die Nitrile sind schwache Basen und geben mit den Halogenwasserstoffsäuren die bekannten komplexen Säuren. Andererseits zeigt das erste Glied (HCN), daß den Nitrilen auch saure Funktionen zukommen. Der amphotere Charakter bestätigt sich übrigens auch durch Leitf-messungen in fl. HCN. Nach Hantsch[1] treten die Nitrile in

1) Ber. chem. Ges. 32. 575 (1899); Hantsch und Ostwald, ib. 32. 641.

zwei Modifikationen auf, erstens als normale Cyanverbb., die die echten, indifferenten, bezw. undiss. Cyanide repräsentieren, und zweitens als Isocyanverbb., die Ionen und Salze bilden, wobei das Metall nicht an Kohlenstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist. So z. B. wandelt sich das Cyanoform in wäss. Lsg. sofort in die Isoform um:

$$HC(CN)_3 \rightleftarrows C\begin{cases}(CN)_2\\ CNH\end{cases} \rightleftarrows \left(C\begin{cases}(CN)_2\\ CN\searrow\end{cases}\right)' + H^{\cdot}.$$

Das Isocyanoform ist eine starke Säure, etwa wie die Trichloressigsäure. Hieran anlehnend kann man folgendes Ionisationschema für die freien Cyanide aufstellen:

$$CH_3CN \rightleftarrows C\begin{cases}H_2\\ CNH\end{cases} \rightleftarrows \left(C\begin{cases}H_2\\ CN\searrow\end{cases}\right) + H^{\cdot}.$$

Daneben muß noch die Diss. nach folgender Gleichung ins Auge gefaßt werden:

$$CH_3CN \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + CN', \text{ bezw. } RCN \rightleftarrows R^{\cdot} + CN'.$$

Rhodanide und Senföle. — Auch die Alkylrhodanide haben basische Eigenschaften, und die Analogie zwischen ihnen und den Cyaniden läßt auf eine ähnliche Diss. schließen. Man könnte dafür etwa folgende Gleichungen aufstellen:

1. $$CH_3 \cdot S \cdot CN \rightleftarrows CH_2 : S : CNH \rightleftarrows (CH_2 : S : CN)' + H^{\cdot};$$
$$CH_3CH_2SCN \rightleftarrows CH_3CH : S : CNH \rightleftarrows (CH_3CH : S : CN)' + H^{\cdot}.$$

2. $$CH_3SCN \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + SCN';$$
$$C_2H_5SCN \rightleftarrows C_2H_5^{\cdot} + SCN'.$$

Die Eigenleitf. der Senföle ist geringer, und wenn man die Möglichkeit einer intramol. Umwandlung zugibt, so kommen folgende Gleichungen in Betracht:

$$\text{z. B. } CH_3NCS \rightleftarrows CH_2 : \underset{\substack{|\\ H}}{N} : \underset{\substack{\|\\ S}}{C} \rightleftarrows (CH_2 : \underset{\downarrow}{N} : CS)' + H^{\cdot},$$

$$CH_3NCS \rightleftarrows CH_2 : N \cdot C \vdots SH \rightleftarrows (CH_2 : N \cdot C \vdots S \rightarrow)' + H^{\cdot},$$

$$\text{bezw. } CH_3NCS \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + \left(\underset{\swarrow}{NCS}\right)'.$$

Nitro- und Nitrosoverbindungen. — Aus chemischen Gründen ist auch hier auf eine erhebliche Selbstionisation zu schließen, die sich nach folgender Gleichung vollziehen dürfte:

$$RCH_2NO_2 \rightleftarrows RCH : NOOH \rightleftarrows (RCH : NOO)' + H^{\cdot}.$$

Daneben ist jedoch eine Diss. denkbar, die dem Schema

$$RCH_2NO_2 \rightleftarrows (RCH_2)^{\cdot} + NO_2'$$

entspricht. Für die Selbstionisation des Salpetersäureesters kann folgende Gleichung angenommen werden:

$$C_2H_5ONO_2 \rightleftarrows (C_2H_5)^{\cdot} + (ONO_2)'.$$

Das Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N - NO$, besitzt basische Eigenschaften und gibt z. B. mit HCl Salze; es ist sehr labil und zerfällt daher mit Leichtigkeit. Es läßt sich die folgende Gleichung diskutieren:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N \cdot NO \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \gg N:N \cdot OH \rightleftarrows \left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \gg N:N \right)^{\cdot} + OH'.$$

Ketone. — Nimmt man an, daß die CH_2-Gruppe Wasserstoff abspalten kann, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß dies auch die CH_3-Gruppe kann, wenn sie sich neben einer Ketogruppe befindet. Man kann folgende Gleichungen als möglich in Betracht ziehen:

$$CH_3COCH_3 \rightleftarrows (\leftarrow CH_2COCH_3)' + H^{\cdot}, \text{ bezw.}$$

$$CH_2:C(OH) \cdot CH_3 \rightleftarrows [CH_2C(O \rightarrow)CH_3]' + H^{\cdot}.$$

Das Acetylaceton existiert sowohl in der Keto- wie auch in der Enolform, von denen letztere bei Zimmertemp. vorherrscht. Beide Formen können Wasserstoffionen abspalten, in der Ketoform wegen der Existenz einer CH_2-Gruppe, in der Enolform wegen der Anwesenheit von OH-Gruppen:

$$CH_3COCH_2 \cdot COCH_3 \rightleftarrows CH_3\underset{\downarrow}{C}OCH \cdot COCH_3' + H^{\cdot} \rightleftarrows CH_3CO\underset{\swarrow\searrow}{C}'' \cdot COCH_3 + 2H^{\cdot},$$

bezw., ebenfalls in stufenweiser Diss.:

$$CH_3C(OH):C:C(OH)CH_3 \rightleftarrows CH_3C(O \rightarrow)':C:C(OH)CH_3$$
$$+ H^{\cdot} \rightleftarrows CH_3C(O \rightarrow)':C:C(O \rightarrow)'CH_3 + 2H^{\cdot}.$$

Auch diese auf den ersten Blick etwas gezwungene Deutung des Leitv. läßt sich durch chemische Gründe bekräftigen.

Allgemein kann man sagen, daß die spez. Leitf. zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $5 \cdot 10^{-7}$ schwankt bei allen oben tabellierten Fll. Doch findet man einige wenige, ebenso wie bei den anorganischen Lsgmitteln, die eine sehr erhebliche Eigenleitf. haben, namentlich

	Formamid	Acetamid	Nitroso-dimethylin	Acetylaceton	Ameisensäure
$\varkappa =$	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$

Vf. faßt, nachdem er noch einmal sich über die Notwendigkeit der Benutzung der Leitf. als Reagenz für die Reinheit ausgesprochen hat, die Erfahrungen dieses Teiles in folgendem zusammen:

Die Gewinnung reiner organischer Individuen gehört zu den schwierigsten experimentellen Aufgaben der Chemie. Der konst. Siedepunkt einer (chemisch gereinigten) Fl. ist meist kein ausreichendes

Kriterium für ihre Homogenität und Reinheit, daher sind die auf Grund ihrer konst. Siedepunkte als rein angesehenen Körper in der überwiegenden Mehrzahl noch erheblich verunreinigt.

Eine konst. siedende Fl. kann mit Hilfe gleichzeitig ausgeführter Leitf-messungen in Fraktionen von versch. „Reinheit" (d. h. erheblich versch. Leitv.) zerlegt werden; anderseits kann bei gleichzeitiger Verwendung der Siedetemp. und der Leitf. eine viel weiter geführte Reinigung der Fll. erzielt werden, als solches bisher in der Laboratoriumspraxis der Fall gewesen ist. Die Eigenleitf. charakterisiert die organischen Verbb. vollkommen und ist eine konstitutive Eigenschaft. Die Leitf-werte der organischen Verbb. sind aber im Vergleich mit denjenigen der anorganischen klein. Die höchsten $\varkappa$-Werte zeigen u. a. Stoffe, welche OH-Gruppen und CO-Gruppen enthalten: ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Säureanhydride, Säureamide, Säurebromide. In homologen Reihen sinkt die Leitf. mit wachsendem Mol-gewicht. Der Temp-koeffizient der Leitf. ist stets positiv und für die versch. Körperklassen versch. Vf. glaubt, daß, wenn die Reinigung noch weiter getrieben wird, wie es z. B. beim Wasser durch Kohlrausch geschah, die Minimalleitf. nur noch der Selbstdiss. der Substanzen zuzuschreiben ist.

Hieran schließt Vf. die Beschreibung seiner DC-Messungen und bespricht den Zusammenhang zwischen DC und Konstitution. Er zeigt, daß man aus der Konstitution sehr häufig die DC von nicht meßbaren Körpern berechnen kann. Das Eingehende darüber siehe in dem Kapitel „Dielektrizitätskonstante"; die für die DC gefundenen Zahlen sind in der obigen Tabelle enthalten.

Paul Dutoit hat in früheren Arbeiten[1] die Polymerisation der Lsg-mittel mit ihrer diss. Kraft in Beziehung zu bringen versucht und es ist eine Parallelität gefunden worden, aber keine Proportionalität. Er hat jetzt zusammen mit Arthur Fath genauere Versuche über die Polymerisation und die Dissoziationskraft der Oxime[2] begonnen. In dem uns vorliegenden Teil wird zunächst die Herst. folgender Oxime aus den entsprechenden gereinigten Aldehyden und Ketonen beschrieben: Acetaldoxim, Propionaldoxim, Isovaleraldoxim, Phenanthaldoxim, Acetoxim und Mesityloxydoxim. Für die Messungen der Polymerisation kommen drei Methoden in Betracht, nämlich diejenige von Guye, welche auf der Bestimmung der Dampfspannung beruht, dann diejenige von Pictet-Trouton, welche von der latenten Verdampfungswärme ausgeht, und diejenige

1) Jahrb. 5. 65. 2) J. chim.-phys. 1. 358—378.

von **Ramsay** und **Shields**, der das Verhalten der Oberflächenspannung zugrunde liegt. Letztere ist nur dann anzuwenden, wenn sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen, in denen die Oxime bestehen können, nicht ändert, wie es bei den Acetaldoximen, Phenanthaldoximen und vielleicht auch beim Propionaldoxim der Fall ist. Die anderen beiden Methoden verlangen die Kenntnis der kritischen Größen, die deshalb nicht zu erlangen ist, weil diese Stoffe sich vorher zersetzen. Vff. geben nun Tabellen, welche die Oberflächenspannungen angeben, ferner die mol. Oberflächenenergie, den Temp-koeffizienten derselben, die Viskosität und die mol. Refraktion. Aus den Versuchen geht hervor, daß der Temp-koeffizient der mol. Oberflächenenergie kleiner ist als 2,12, der von **Ramsay** und **Shields** für normale Fll. angegebene Wert. Diese Oxime sind alle weniger polymerisiert als das Wasser, als die primären Alkohole und Fettsäuren, aber mehr als die Ketone und die Nitrile. Die gewonnenen Zahlen sind aus versch. Gründen nicht genau, weshalb wir auf eine Wiedergabe verzichten. Zum Schluß teilen Vff. eine Reihe von Gefrierpunktsversuchen mit. Im allgemeinen sind diejenigen Stoffe, welche mit Hilfe der Oberflächenspannungsmethode als polymerisiert befunden sind, auch polymerisiert in Lsg-mitteln mit kleiner DC, wie z. B. Benzol, Äthylenbromid, Äther usw., während sie normales Mol-gewicht haben in Lsg-mitteln mit großer Diss-kraft, wie Wasser, Essigsäure, Phenol usw. So hat Wasser das Mol-gewicht H_4O_2 in Paratoluidin und Äther, dagegen H_2O in Phenol. Alkohole haben in Benzollsg. eine mit der Konz. bis zum Siebenfachen des normalen Wertes wachsende Polymerisation. Die primären Alkohole sind am stärksten polymerisiert, die sekundären weniger und die tertiären bei weitem am wenigsten. Die kryoskopischen Versuche wurden in dem bekannten Raoultschen App. gemacht. So gab Acetoxim in Benzol bei der Konz. 1% ein Mol-gewicht von 126, während das normale Mol-gewicht 73 beträgt. In dem Lsg-mittel Essigsäure dagegen hat es bei den Konzz. 0,1—0,7 das normale Mol-gewicht 73. Vff. geben Tabellen für Acetoxim bei 163,5° und 722 mm Druck, nach der Methode von **Dumas** bestimmt, und man fand im Mittel das Mol-gewicht 80 in Dampf, so daß dieses Oxim auch in Dampfform zu 10% polymerisiert ist. Die versch. Methoden zeigen also alle Polymerisation, und es sollen später Versuche über die Leitf. von in ihnen gelösten Salzen gemacht werden.

Einen **Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften des Lösungsmittels und seinem Ionisierungsvermögen; elektrische Leitfähig-**

keit und ihre Temperaturkoeffizienten in organischen Lösungsmitteln[1] liefert G. Coffetti. Er bestimmte die Temp-koeffizienten der Leitf. von LiCl, NaJ, $CdCl_2$ und CdJ_2 in Methylalkohol, von NaBr, NaCl, NaJ in Allylalkohol, von LiCl und HCl in Aldehyd und Paraldehyd, von LiCl, NaJ und CdJ_2 in Aceton, von LiJ, CdJ_2 in Nitromethan. Der Temp-koeffizient der Leitf. ist abhängig sowohl von der Natur des Lsg-mittels wie auch von dem Gelösten. Bei starken Elektrolyten ist er unabhängig von der Verd. und auch nicht sehr abhängig vom Lsg-mittel. Die Werte liegen zwischen 0,012 und 0,014. Bei schwachen Elektrolyten wächst der Temp-koeffizient meist mit der Verd. Negativ ist der Temp-koeffizient von LiCl im Aldehyd und Paraldehyd, sowie von CdJ_2 in Propionitril. Aldehyd ist ein besseres Ionisierungsmittel als Paraldehyd. Assoziation und Diss-vermögen gehen also nicht parallel. Die kleine Leitf. von HCl in Paraldehyd und Aldehyd weist auf eine Rk. zwischen Lsg-mittel und Gelöstem hin. Der großen DC von Nitromethan entspricht eine große Leitf. des LiJ. Bei Methylalkohol sinkt mit steigender Temp. Assoziationsfaktor und DC wenig, die Viskosität sinkt stark. Diese und damit die Wanderungsgschw. der Ionen verursacht also den hohen Temp-koeffizienten, falls die Ionenkonz. groß ist. Bei schwachem Elektrolyten entscheidet vorzugsweise Zahl und Natur der Ionen.

Eine hochinteressante Arbeit von P. Walden über abnorme Elektrolyte[2] beschäftigt sich mit solchen Stoffen, die man ihrem Verhalten in wäss. Lsg. nach nicht als Elektrolyte zu betrachten pflegt; es zeigte sich, daß viele solche Verbb., wie Chlorjod, Chlorbrom usw., sogar J_2 in anderen Lsg-mitteln oft sehr starke Elektrolyte sind. In der Einleitung behandelt Verf. an der Hand einer sehr ausführlichen Literaturzusammenstellung geschichtlich die Entw. des Begriffes „Elektrolyt" und stellt die Arbeiten zusammen, die darauf ausgehen, die Elektrolytnatur der versch. Stoffe in wäss. und sonstiger Lsg. nachzuweisen. Er wirft folgende Fragen auf:

1. Sind alle leicht reagierenden Stoffe zugleich Elektrolyte?
2. Sind die Ionen stets die Bedingung chemischer Vorgänge?
3. Läßt sich experimentell der Nachweis erbringen, daß tatsächlich die rk-fähigen organischen Körper, trotzdem sie, der landläufigen Annahme nach, Nichtelektrolyte sein sollen, eine meßbare elektrische Leitf. und Ionenspaltung besitzen?
4. In welche Ionen zerfallen diese Stoffe?

1) Gaz. chim. 33. (1) 53—68. 2) Z. physik. Chem. 43. 385—465.

Zunächst stellt Vf., wiederum mit sehr sorgfältiger Literaturübersicht, alles für die Beantwortung dieser Fragen in Betracht Kommende zusammen, was von Faradays Zeiten ab gearbeitet worden ist, um sodann zur Beschreibung eigner Versuche überzugehen. Nachdem durch orientierende Versuche nachgewiesen war, daß in fl. SO_2 eine große Anzahl Körper leiten, deren Elektrolytnatur bisher nicht erkannt worden ist (es wurden im ganzen 5 Elemente, 36 anorganische und 54 organische Körper untersucht), beschäftigten sich die genaueren Messungen mit Lsgg. von

1. freien Halogenen (Br_2, J_2),
2. Verbb. derselben untereinander (Chlorjod, Bromjod),
3. Halogenverbb. von P, As, Sb, Sn, S,
4. tertiäre Basen des N, Dimethylpyron, Carbinole, Kohlenwasserstoffe,
5. Halogenverbb. der Kohlenwasserstoffe,
6. Säurechloride und -bromide in den Lsg-mitteln: 1. fl. SO_3, 2. $AsCl_3$, 3. SO_2Cl_2, 4. in einzelnen Fällen Hydrazinhydrat, Acetonitril, Acetaldehyd, Äther usw.

Wir greifen in folgender Tabelle aus den Messungen, die nicht alle wiedergegeben werden können, die bemerkenswertesten heraus. Die Reihe unter Θ enthält die Temp., unter v stehen die Äquivalentverdd., Λ bedeutet die Äquivalentleitf. in reziproken Ohm, nach Abzug der Leitf. des Lsg-mittels, $\varkappa$ die spez. Leitf. des Lsg-mittels.

Lösungsmittel	$\varkappa$	Gelöster Stoff	Θ	v	Λ	Bemerkungen
SO_2	$0,24 \cdot 10^{-5}$	Brom	0	12,2	0,200	
"	$0,26 \cdot 10^{-5}$	"	0	626,2	2,72	
$AsCl_3$	—	"	25	—	0	
SO_2Cl_2	—	"	0	—	0	
"	$0,3 \cdot 10^{-7}$	Jod	25	39	0,00116	Nur der Größenordnung nach richtig. Die Resultate sind sehr schwankend
"	$0,3 \cdot 10^{-7}$	"	25	77	0,0001	
"	$0,3 \cdot 10^{-7}$	"	25	148	0	
"	$1,2 \cdot 10^{-7}$	"	0	13,4	0,137	
"	$0,3 \cdot 10^{-7}$	"	0	148	0,0108	
"	$0,7 \cdot 10^{-7}$	"	—70	71	0,397	
$(C_2H_5)_2O$	~ 0	"	0	40	0,427	
"	~ 0	"	0	20	0,128	
CH_3COH	$2,7 \cdot 10^{-6}$	"	0	40	7,05	
"	$2,7 \cdot 10^{-6}$	"	0	80	15,8	
SO_2	$1,46 \cdot 10^{-6}$	JCl	0	10	0,706	
"	$1,46 \cdot 10^{-6}$	"	0	100	0,813	
"	$1,46 \cdot 10^{-6}$	"	0	1000	4,37	
"	$1,46 \cdot 10^{-6}$	JCl_3	0	100	0,674	
"	$1,46 \cdot 10^{-6}$	"	0	1000	2,29	

Lösungsmittel	$\varkappa$	Gelöster Stoff	Θ	v	$\varDelta$	Bemerkungen
SO_2	$1,46 \cdot 10^{-6}$	JBr	0	10	3,21	
„	$1,46 \cdot 10^{-6}$	„	0	100	22,47	
„	$1,46 \cdot 10^{-6}$	„	0	1000	49,54	
$AsCl_3$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	JCl	0	62	3,585	
„	$1,2 \cdot 10^{-7}$	JCl_3	25	83,5	0,086	
„	$1,2 \cdot 10^{-7}$	„	25	400	0,37	
„	$1,2 \cdot 10^{-7}$	„	15	400	0,723	
SO_2Cl_2	$2,8 \cdot 10^{-7}$	JCl	25	15	0,64	
„	$2,8 \cdot 10^{-7}$	„	25	7,5	0,75	
PCl_3	—	„	—	18	0	
N_2O_4	—	„	25	—	0	
SO_2	—	PBr_3	0	260	0,798	
„	—	PBr_5	0	1715	11,36	
„	—	$AsBr_3$	0	925,3	2,347	
„	—	$SbCl_5$	0	224	27,29	
„	—	$SnCl_4$	0	139	0,262	
„	—	$SnBr_4$	0	1125	6,85	
$AsCl_3$	—	PBr_5	25	385	0,728	
„	—	SnJ_4	0	900	0,64	
SO_2	—	Chinolin	0	275,8	2,8	
„	—	Pyridin	0	100	2,086	
$SbCl_3$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	Chinolin	0	326	7,35	
SO_2Cl_2	$0,77 \cdot 10^{-7}$	„	0	60	1,08	
$POCl_3$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	„	25	112	4,15	
CH_3CN	$5,62 \cdot 10^{-6}$	Dimethylpyron	25	20	0,02	
H_2NNH_2	$3,4 \cdot 10^{-5}$	„	0	200	20,5	
SO_2	—	Triphenylmethylchlorid	0	250	23,0	
„	—	„	0	20	8,0	
„	—	$(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$	0	518	87,16	
„	—	„	0	300	97,75	
„	—	„	0	113	60,82	
„	—	KJ	0	512	92,7	
„	—	$(C_6H_5)_3CBr$	0	2000	161,2	
„	—	$N(CH_3)_4Br$	0	2048	174,4	
„	—	$POBr_3$	0	964,7	0,892	
„	—	SO_2Cl_2	0	30	0,018	

Diese Zahlen sind bei weitem nicht alle, die Vf. bringt. Es wurde noch eine große Reihe anderer Körper untersucht, auch bei den verschiedensten Verdd. und Tempp. mit variierter Herst. von Lsg-mittel und Gelöstem, ferner die Veränderlichkeit mit der Zeit. Aus der Diskussion der Resultate sei folgendes hervorgehoben. Zunächst ergibt sich als Nebenresultat die Regel, daß alle guten Ioni-

sierungsmittel eine eigene spez. Leitf. von annähernd gleicher Größenordnung, etwa 10^{-7}, haben, z. B.:

Stoff:	SO_2Cl_2	H_2O	SO_2	NH_3	$AsCl_3$
Leitf.:	0,3 bis $1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$0{,}4 \cdot 10^{-7}$	$0{,}96 \cdot 10^{-7}$	$1{,}33 \cdot 10^{-7}$	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$
Temp.:	25°	18°	0°	—79,3°	25°

Am unerwartetsten ist zweifellos die Elektrolytnatur von J_2 und Br_2. Bei Br_2 in SO_2 kann man an die Bildung eines Sulfurylbromids SO_2Br_2 denken, das diss. ist, aber eine solche Verb. ist nicht bekannt. Bei J in SO_2Cl wäre eine Anlagerung oder Substitution des Cl durch J denkbar. Solche Verbb. sind nicht bekannt, auch spricht die rein violettrote Farbe der Lsg. dafür, daß das J keine chemische Rk. eingegangen ist. Metallische Leitf. ist ausgeschlossen, denn die würde sich nicht bei wachsender Verd. in der Weise ändern, wie es beobachtet ist, d. h. ganz elektrolytenhaft. Vf. plädiert für die Annahme, da J und Br in manchen Fällen basische Eigenschaften zeigen können [JCl, JCl_3, JF_5 usw., Jodoniumbasen, wo z. B. $(C_6H_5)_2J^{\cdot}$ an basischer Stärke dem $Na^{\cdot}$ gleichkommt], daß man Disss. der Form:

$$Br_2 \rightleftarrows Br' + Br^{\cdot} \text{ und } J_2 \rightleftarrows J' + J^{\cdot}$$

annehmen könne. (Diese Auffassung hat eine größere Wahrscheinlichkeit bei SO_2ClJ oder SO_2J_2, die in der Lsg. von J_2 in SO_2Cl_2 vorhanden sein könnten. Hier kann J viel leichter zur Aufnahme einer Plusladung gezwungen werden, denn das S ist stärker negativ als das J, und noch stärker ist das durch den stark negativen O verstärkte S. Hiergegen spricht zwar die Farbe, aber es ist nicht undenkbar, daß der undiss. bleibende Teil des Sulfuryljodids ebenfalls violett ist, und ein starkes Einengen der Lsg. nicht verträgt, d. h. nur in verd. Lsgg. haltbar ist.) Bei J_2 in Äther oder in Acetaldehyd ist offenbar eine Anlagerung vorhanden, wie Vf. selbst hervorhebt, denn J löst sich unter erheblicher Wärmeentw., die Leitff. ändern sich mit der Zeit (nehmen ab); die Farbe der J-Lsg. ist gelb.

Bei den Halogenverbb. ist eher eine Diss. von der Form:

$$JCl = J^{\cdot} + Cl' \text{ resp. } JCl_3 = J^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Cl' \text{ resp. } JBr = J^{\cdot} + Br'$$

usw. plausibel, denn die negative Elektroaffinität ist bei den drei Halogenen sehr versch.:

Cl	Br	J
1,42	0,99	0,52 Volt,

die Ionisierungswärmen ebenfalls

399	289	137 Kal.

und ferner ist auffallend der Unterschied der DC:

1,9	3,18	10,3
(flüssig bei —14°)	(flüssig bei 23°)	(fest bei 23°).

Der Unterschied zwischen Cl und J ist also groß genug, um eine diss-fähige Verb. zwischen ihnen möglich erscheinen zu lassen. Daß J als Kation auftreten kann, dafür spricht auch folgender sehr beachtenswerte Befund von Faraday (Ostwalds Klass. **86**, 43), den er bei Elektrolysenversuchen an Chlorjod (wasserfrei) machte: „Chlorjod und Chlorsilber gaben Chlor am positiven und Jod oder Silber am negativen Pol.“

Ref. möchte noch als Beispiel, daß dasselbe Atom sowohl Anion als Kation bilden kann, den Schwefel anführen. Aus Sulfidlsgg. scheidet sich S an der Anode aus, aus H_2SO_4 dagegen an der Kathode. Der eine S ist in CS_2 lsl., der andere nicht. Da jeder Stoff, der sich an der Kathode abscheidet, vorher die Rolle eines Kations gespielt haben muß, so muß S sowohl als $S^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oder $S^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, wie auch als S'' möglich sein. Eine „sekundäre“ Abscheidung würde sich auch nur mit der Annahme der Möglichkeit von $S^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen erklären lassen. Abschließend ergibt sich für die Halogenverbb. und die freien Halogene, daß sie in vielen Lsg-mitteln gut, manchmal fast so gut leiten, wie die besten Elektrolyte in Wasser. Der Temp-koeffizient der Äquivalentleitf. ist negativ; im allgemeinen nehmen die Äquivalentleitff. mit der Verd. zu. Diese Verbb. sind also als Salze anzusehen.

In ganz ähnlicher Art werden auch die anderen Resultate durchgesprochen. Es ergibt sich folgendes: Die Metalloïde P, As, Sb, Sn, S können auch Kationen bilden, und zwar $P^{\cdot\cdot\cdot}$ und $P^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $S_2^{\cdot\cdot}$, $S^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. So muß man z. B. die Möglichkeit folgender Ionenspaltungen anerkennen:

$$PBr_5 \rightarrow PBr_4^{\cdot} + Br' \rightarrow PBr_3^{\cdot\cdot} + 2\,Br' \rightarrow PBr_2^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Br'$$
$$\rightarrow PBr^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,Br' \rightarrow P^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 5\,Br'$$

oder $$PBr_3 \rightarrow PBr_2^{\cdot} + Br' \rightarrow PBr^{\cdot\cdot} + 2\,Br' \rightarrow P^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Br'.$$

In ähnlicher Weise gelangt man zu Ionen wie $SbCl_2^{\cdot}$, $SbCl^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $BiCl_2^{\cdot}$, $BiCl^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $SnCl_3^{\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ usw., ferner

$$S_2Br_2 \rightarrow S_2Br^{\cdot} + Br' \rightarrow S_2^{\cdot\cdot} + 2\,Br'.$$

Tertiäre Stickstoffbasen (Chinolin, Pyridin, Pikolin) bilden zweiwertige Kationen $RN^{\cdot\cdot}$. Dimethylpyron liefert $C_7H_8O_2^{\cdot\cdot}$. Alkyle können als Kationen auftreten, und zwar lassen sich die beiden Ionen $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ und $(CH_3)_3C^{\cdot}$ ableiten. Die Existenz von Säurekationen $RCO^{\cdot}$, wo R ein organisches Radikal ist, sowie der Kationen $PO^{\cdot\cdot\cdot}$ ist wahrscheinlich.

Einige Einzelheiten der Versuche und Diskussionen sind noch: Tertiäre Basen. An folgenden Stoffen wurden Messungen ausgeführt:

a) Chinolin, Pyridin, α-Pikolin, Acetonitril; b) Dimethylpyron, Phoron, Triphenylcarbinol, Trimethylcarbinol; c) Triphenylmethyl, Triphenylmethylperoxyd, Triphenylmethylessigsäureester, Anthracen. — Chinolin, Pyridin und α-Pikolin leiten in allen Lsg-mitteln relativ gut. Vielleicht liegt Salzbildung mit dem Lsg-mittel vor; die Basen würden dann als zweiwertige Kationen zu betrachten sein, z. B. $(C_9H_7N)^{\cdot\cdot}$. Acetonitril ist wenig rk-fähig. — Dimethylpyron ist ein starker Elektrolyt; es tritt $(C_7H_8O_2{}^{IV})^{\cdot\cdot}$ als Kation in SO_2 auf. Andererseits sind auch das Kation $(C_7H_8O_2 \cdot H)^{\cdot}$ und das Anion $(C_7H_8O_2 \cdot OH)'$ bei diesem Stoff nachgewiesen. Phoron ist eine wesentlich schwächere Base als Dimethylpyron. — Triphenylcarbinol ist ein Elektrolyt, dessen Kation $(C_6H_5)_3 \cdot C^{\cdot}$ sein kann. Nicht so gut leitet Trimethylcarbinol [Kation $(CH_3)_3C^{\cdot}$]. Bei den letzten beiden sind andere Ionen nicht ausgeschlossen. — Triphenylmethyl leitet in SO_2 gut. In fl. NH_3 leitet Triphenylmethyl nicht. Limonen ist in SO_2 praktisch Nichtleiter. Anthracen leitet wenig. — **Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe**, in SO_2 gelöst, sind alle gute Elektrolyte. Triphenylmethylchlorid leitet etwa wie Monomethylammonchlorid; das analoge Bromid und Jodid sind gleichfalls gute Leiter; als Kation ist wahrscheinlich $[(C_6H_5)C]^{\cdot}$ zu betrachten. — Elektrolyte sind ferner Trimethylmethyljodid und Dipentendihydrojodid, dagegen sind primäre und sekundäre Carboniumsalze, $RH_2 \cdot C \cdot X$ und $R_1R_2H \cdot C \cdot X$ praktisch Nichtelektrolyte. — Von **Säurechloriden und -bromiden** kamen zur Untersuchung $POBr_3$, SO_2Cl_2; ferner Bromacetylbromid, α-Bromisobuttersäurebromid; sie zeigen zum Teil Leitv., zum Teil nicht; für die Elektrolyte sind Kationen der Form $[R \cdot CO]^{\cdot}$ anzunehmen.

G. di Ciommo will in einer Untersuchung **Über die ionisierende Kraft einiger nichtleitender organischer Flüssigkeiten**[1] prüfen, ob schlecht leitende organische Fll. anderen schlecht leitenden Stoffen, die in ihnen gelöst sind, Leitf. erteilen. Die Meßmethode ist: Der + Pol einer aus 100 Daniell-Elementen bestehenden Batterie, deren — Pol geerdet ist, ist verbunden mit einer Elektrode des Wid-gefäßes; die zweite Elektrode des letzteren ist mit der Nadel eines Quadrantenelektrometers verbunden, dessen Quadranten mit den Polen einer 100 Volt-Batterie in Verb. stehen. Die Nadel empfängt eine gewisse Elektrizitätsmenge aus der Batterie, und wird dadurch abgelenkt; dadurch steigt aber gleichzeitig die Elektrizitätsmenge, die sie durch Luftleitung verliert. Die Nadel stellt sich erst

---

1) Nuovo Cim. (5) **3**. 97—121 (1902); Physik. Z. **4**. 291.

dann ruhig ein, wenn beide Elektrizitätsmengen gleich sind. Aus der Kapazität des Elektrometers und der Gschw. der Elektrizitätszerstreuung läßt sich die abgegebene Elektrizitätsmenge, aus dieser und der Potentialdifferenz an den Polen der Wid-zelle läßt sich der Wid. derselben berechnen. Die angegebenen Zahlen sind relativ, weil die Kapazität des Wid-gefäßes nicht angegeben ist. Aus ihnen läßt sich aber schließen, daß die Widd. schlechtleitender Fll. abnehmen, wenn in ihnen nichtleitende Stoffe gelöst werden, mit wachsendem Zusatz anscheinend einer Grenze asymptotisch zustrebend. Da aber durch Bildung von Ionen der Wid. sonst in seiner Größenordnung geändert wird, hier aber die Größenordnung gewahrt bleibt, findet wohl eine wirkliche Ionisation nicht statt. Die Zahlen sind:

S in CS_2, % S . . .	0	1,6	3,3	4,8	6,4	7,8	16,5
$\Omega \cdot 10^{-12}$.	17	8,5	4,6	5,2	5,0	5,0	4,1

Naphthalin in C_6H_6, % Naphth.	0	1,2	7,6	19,0	28,0	36,0
$\Omega \cdot 10^{-14}$	2,2	1,1	0,6	0,4	0,25	0,2

Naphthalin in Toluol, % Naphthalin	0	0,2	7,4	15,0	18,0
$\Omega \cdot 10^{-14}$	1,9	1,5	1,0	0,8	0,7

Alwin Mittasch veröffentlicht einige Beobachtungen über Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Nickelkohlenoxyd[1]. Das $Ni(CO)_4$ hat die DC 2,2, den Assoziationsfaktor 0,88, innere Reibung 0,15 von der des Wassers und die Eigenleitf. 10^{-9} Ω^{-1} cm^{-1}. Mit diesen Zahlen steht seine geringe Diss-kraft in Übereinstimmung. Von anorganischen Stoffen löst es nur einige Chloride, aber so gering, daß Leitf-vermehrung nicht gefunden wurde. Organische Nichtelektrolyte, wie Kampfer und Alkohol, lösen sich. H_2O löst sich und erhöht die Leitf. um 20%.

W. Plotnikow bestimmt die Leitfähigkeit einiger Bromlösungen[2]. Wie Walden[3] gezeigt hat, sind die meisten Lsgg. der Elektrolyte in Br_2 Nichtleiter. Vf. untersuchte Lsgg. von $AlBr_7CS_2$, $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ und PBr_5 in Br_2 und fand, daß diese Lsgg. gute Leiter sind. Verd. Lsgg. zeigten veränderliche Leitf., die erst bei einer Konz. von etwa 20% konst. wird. $SbBr_3$ leitet weniger gut, zeigt auch in verd. Lsgg. keine Schwankungen. Die Pt-Elektroden wurden nicht platiniert, da Br das Pt-Schwarz auflöst; bei vergleichenden Versuchen mit Kohleelektroden wurden dieselben Werte erhalten.

1) Z. physik. Chem. **46**. 37—42.
2) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 794—810; Jahresber. d. Chem. **1903**. S. 158.
3) Z. phys. Chem. **43**. 430, vgl. dieses Jahrb. S. 219.

Die Versuche wurden im Thermostat bei 18° ausgeführt. Spez. Leitf. von $AlBr_7CS_2$-Lsg. in Br_2:

Proz.	21,5	23,3	25,0	27,9	31,9	33,6	35	43	45,7	ges. Lsg.
$\varkappa \cdot 10^{-6}$	0,0057	0,0057	0,0057	0,0058	0,0058	0,0062	0,0062	0,0062	0,0061	0,0064

Spez. Leitf. von $AlBr_5C_2H_5CS_2$-Lsg. in Brom:

Proz.	21,5	23,6	26,6	29,6	31,0
$\varkappa \cdot 10^{-6}$	0,0053	0,0054	0,0056	0,0064	0,0064.

Es ist anzunehmen, daß diese komplexen Verbb. in Bromlsgg. keine weitgehenden Veränderungen erleiden, da sie durch CS_2 wieder unverändert ausgefällt werden. Bei der Auflsg. in Br_2 zerfallen sie elektrolytisch nach folgender Gleichung in komplexe Ionen:

$$AlBr_7CS_2 = [AlBr_4CS_2]^{\cdot\cdot\cdot} + 3Br',$$
$$AlBr_5C_2H_5BrCS_2 = [AlC_2H_5BrBr_2CS_2]^{\cdot\cdot\cdot} + 3Br'.$$

Spez. Leitf. von PBr_5-Lsg. in Brom:

Proz.	14,3	15,4	18,8	23,3	28,5	ges. Lsg. etwa 36
$\varkappa \cdot 10^{-6}$	0,0287	0,0330	0,0430	0,0534	0,0567	0,0534

Spez. Leitf. von $SbBr_3$-Lsg. in Brom:

Proz.	7,1	20,4	29,4	40,2	47,7
$\varkappa \cdot 10^{-6}$	0,14	5,2	25	77	98

$AlBr_3$, $S_2Br_2SrBr_4$ und $AsBr_3$ leiten den Strom nicht. Die Untersuchungen der Bromlsgg. bestätigen die Ansicht von Walden und Kahlenberg, daß die Leitf. in demselben Maße gleichzeitig vom Lsgmittel und von dem gelösten Stoff abhängig ist.

B. D. Steele und D. Mc. Intosh bestimmten Leitfähigkeit von Substanzen, die in gewissen verflüssigten Gasen gelöst sind (vorläufige Mitteilung)[1]. Folgende Tabelle (S. 227) zeigt das Ergebnis von Versuchen, die Leitf. gelöster Stoffe in den fl., in der Tabelle angegebenen Lsg-mitteln qualitativ zu bestimmen.

Weitere Untersuchungen sollen darüber angestellt werden, inwieweit Unlsl. oder Nichtdiss. Ursache der Nichtleitf. ist.

S. Tijmstra Bz hat in einer Arbeit über Das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen von Na-Verbb. in Mischungen von Äthyl- oder Methylalkohol + Wasser[2] die Abhängigkeit der Leitf. von dem Mischungsverhältnis von Äthyl- oder Methylalkohol mit Wasser gemessen. Die Kurve in Äthylalkohol verläuft regelmäßig, die Leitf. wächst mit zunehmendem Wassergehalt. Die Kurve in Methylalkohol dagegen zeigt ein Minimum bei einem Wassergehalt von 814 %, welches besonders bei kleinem Salzgehalt hervortritt.

1) Proc. Chem. Soc. **19.** 220—221; Chem. Centr. **1904.** I, 72; Chem. News **88.** 268.

2) K. Ak. van Wet. **1903/04.** 166—169; Beibl. Ann. Phys. **28.** 121.

Tabelle von Steele u. McIntosh (S. 226).

Lösungsmittel	Nichtleitend	Schwachleitend	Gutleitend
HCl	NaCl, KJ, $FeCl_3$, H_2O	$KMnO_4$, Na-Acetat, NH_4-Oxalat, NH_4Cl	KCN, Aminhaloidsalze, Ammoniumbasen
HBr	CCl_3COOH, NaCl, H_2O	KJ, KBr	NH_4-Acetat, KCN, Diäthyl- u. Tetramethylammoniumchlorid, Ammoniumbasen
HJ	KCN, KJ, Phosphoniumjodid, H_2O	—	Aminhaloidsalze, Ammoniumbasen
H_2S	HCl, H_2SO_4, NaCl, Na_2S	NH_4Cl	$(NH_4)_2S$ u. Aminsalze, Ammoniumbasen
PH_3	PH_4J, KJ, Na-Acetat, NH_4-Acetat, KCN Aminsalze, Ammoniumbasen	—	—

C. A. Lobry de Bruyn und C. L. Jungius (Zustand der Nickelsulfathydrate in methylalkoholischer Lösung)[1] haben die Siedepunktserhöhungen von Methylalkohol durch $NiSO_4$ gemessen. Dem Methylalkohol wurden die Hydrate $NiSO_4 7H_2O$ oder diejenigen mit 6 resp. $3H_2O$ zugefügt. Die Siedepunkte ergaben, daß die genannten Hydrate nur 1 Mol H_2O behalten, das übrige Wasser an den Alkohol abgeben. Vff. schließen daraus, daß dasselbe in wäss. Lsg. der Fall ist, daß also auch in dieser nur ein Teil des Hydratwassers gebunden ist. Nach einer andern Arbeit derselben Vff. (Elektrische Leitfähigkeit der Nickelsulfathydrate in methylalkoholischer Lösung[2]) ändert sich die Leitf. einer Auflsg. von $NiSO_4$-Hydrat in Äthylalkohol mit dem Stehen nicht. Die Leitf. ist eine äußerst geringe und sinkt anfangs mit wachsender Verd., erreicht bei $v = 128$ ein Minimum und steigt dann. Jedenfalls ist die Diss. eine viel kleinere als in Methylalkohol.

L. Brunner beschreibt Versuche von Kozak und Mariacz über Nitromethan als Lösungsmittel[3]. Reines Nitromethan, welches die hohe DC 56,4 hat, hat die Eigenleitf. $6{,}4 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1}$ bei 18°. Wahrscheinlich ist der wahre Wert noch kleiner, aber nicht viel. Die Leitff. der vier gemessenen Salze sind:

CBr_3COOH	$v =$ 1682	3002	9906	23076
bei 18°	$\mu_v =$ 0,051	0,076	0,205	0,340

1) Rec. trav. chim. P.-B. **22**. 421—425; Chem. Centr. **1904**. I, 250.
2) Ib. **22**. 426—429; ib. **1904**. I, 251.
3) Ber. chem. Ges. **36**. 3297—3298.

$SbCl_3$ bei 18°	$v = 2300$	2900	36800	43600
	$\mu_v = 0{,}327$	0,46	0,61	0,80
$SbBr_3$ bei 18°	$v = 2000$	8000	32000	128000
	$\mu_v = 0{,}38$	0,74	1,06	2,25
$HgCl_2$ bei 50°	$v = 4000$	8000	16000	—
	$\mu_v = 0{,}16$	0,29	0,42	—

HgCl ist bei gewöhnlicher Temp. sehr wenig lsl., der Temp-koeffizient der Lsl. ist sehr groß. Chlorpikrin CCl_3NO_2 hat die Eigenleitf. $< 6 \times 10^{-8}$. Lsgg. von CBr_3COOH in CCl_3NO_2 leiten nicht merklich.

Lobry de Bruyn und E. Cohen bestimmten das Leitungsvermögen von Hydrazin und darin gelösten Stoffen[1]. Hydrazin hat einen hohen Siedepunkt, eine große DC und löst leicht Alkalisalze. Daraus ist zu schließen, daß es ein großes Diss-vermögen besitzt. In folgender Tabelle stehen unter V die Liter pro Mol des Salzes und unter $\varkappa$ die spez. Leitf. bei 25°.

KCl		KBr		KJ	
$\varkappa_{N_2H_4} = 6{,}2 \cdot 10^{-6}$		$\varkappa_{N_2H_4} = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$		$\varkappa_{N_2H_4} = 5{,}6 \cdot 10^{-6}$	
V	$\varkappa \cdot 10^3$	V	$\varkappa \cdot 10^3$	V	$\varkappa \cdot 10^3$
14,7	7,0	10,3	10,05	12,9	8,19
25,4	4,2	19,3	5,66	18,8	5,79
49,4	2,2	29,9	3,77	33,2	3,40
± 900	0,12	60,7	1,965	72	1,64

Das Diss-vermögen ist also nicht sehr versch. von dem des H_2O.

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Amylamin wurde von Louis Kahlenberg und Otto E. Ruhoff[2] bestimmt. Amylamin hat eine DC von 4,50, also nahe derjenigen von Chloroform und Äther, die Eigenleitf. ist $8{,}2 \cdot 10^{-8}$ bei 25°. Die Leitf. der Salze, die Vff. gemessen haben, ist jedoch erheblich größer als in Chloroform und in Äther, wie folgende Tabelle zeigt:

	v	Λ		v	Λ		v	Λ
$AgNO_3$	0,40	0,530	CdJ_2	0,78	0,465	$FeCl_3$	5,02	0,217
	0,51	0,870		1,1	0,542		18,34	0,138
	1,16	1,476		5,48	0,002		27,05	0,086
	2,85	0,908						
	81,68	0,002						

Man sieht, daß die mol. Leitf. von $AgNO_3$ und CdJ_2 mit wachsender Konz. ein Maximum durchläuft; bei $FeCl_3$ nimmt die mol. Leitf. bei

1) Vers. K. Ac. van Wet. **1902/03**. 621—626; Beibl. Ann. Phys. **27**. 856.
2) J. Physic. Chem. **7**. 254—258.

wachsender Konz. zu. Ob dort auch ein Maximum auftritt, konnte nicht erwiesen werden. Im übrigen sind die Leitff. sehr klein. Die in der Tabelle angeführten größten Konzz. sind äußerst zähe Lsgg. Der Vergleich mit anderen Stickstoffverbb. zeigt, daß die diss. Kraft in der Reihenfolge Ammoniak, Methylamin, Amylamin abnimmt.

Nach Versuchen von Louis Kahlenberg[1] lösen sich in Sulfocyanaten und Senfölen nur sehr wenige Elektrolyte, in ersteren $AgNO_3$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, Trichloressig- und Trichlormilchsäure, in den Senfölen $FeCl_3$ und CCl_3COOH. Folgende Tabelle gibt über die Leitff. der Lsg. bei 25° Aufschluß (V=Verd. Liter/Mol).

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Eigenleitfähigkeit	Molekulare Leitfähigkeit von $FeCl_3$ V	$FeCl_3$ Λ	$AgNO_3$ V	$AgNO_3$ Λ	CCl_3COOH V	CCl_3COOH Λ
Methylsulfocyanat	33,3 (15,5°)	$7{,}38 \cdot 10^{-6}$	2,32	27,20	3,33	15,73	0,95	0,132
			24,68	42,52	53,7	29,9	23,0	0,653
Äthylsulfocyanat	31,2 (11,5°)	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	1,1	15,96	17,95	7,62	0,8	0,075
			50,4	42,43	266,1	37,4	15,15	0,446
Amylsulfocyanat	17,1 (19,5°)	$1{,}47 \cdot 10^{-5}$	2,9	8,32	—	—	1,13	0,157
			193,5	23,5	—	—	35,6	2,63
Äthylsenföl . . .	22,0 (15°)	$< 3{,}63 \cdot 10^{-7}$	3,04	10,7	—	—	1,0	0,031
			26,1	11,6	—	—	8,7	0,056
Allylsenföl . . .	17,3 (17°)	$< 4{,}3 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	1,0	0,00018
			—	—	—	—	42,1	0,00183

Man sieht, daß die Reihenfolge der Lsg-mittel in bezug auf die diss. Kraft nicht überall dieselbe ist, und daß auch die Nernst-Thomsonsche Regel über den Zusammenhang von Diss-vermögen und DC nicht immer zutrifft. Denn CCl_3COOH leitet in den Sulfocyanaten ebenso gut, als in HCN, welch letzteres die DC 95 hat, doch ist die Leitf. des $FeCl_3$ in den beiden ersten so groß wie in Methylalkohol, welches etwa dieselbe DC hat. Man muß aber nicht vergessen, daß die DC mit der Diss. und nicht mit der Leitf., die auch von der Ionenbew. abhängt, zusammenhängt. CCl_3COOH in diesen Lsg-mitteln wirkt auf Mg, Na_2CO_3 und Na, wiewohl die Leitf., z. B. in Senföl kleiner ist als die des reinen Wassers, aber nicht auf Zn und $CaCO_3$. (Bekanntlich wirken die Stoffe Na, Mg und Na_2CO_3 auch auf Wasser, sehr viel weniger Zn, fast gar nicht $CaCO_3$.)

Schließlich erwähnen wir eine Untersuchung von John W. Langley[2], der den Einfluß von Temperatur und Verunreinigungen auf den Widerstand verschiedener Ölsorten bestimmte. Bei gewöhnlicher Temp. ist der Wid. derselben sehr

1) Z. physik. Chem. **46**. 64—69. 2) El. World **41**. 745.

hoch, aber nur, wenn das Öl sehr rein ist. Der Wid. hat das Aussehen eines Kontaktwid. an der Elektrode, da er sich mit der Entfernung der Elektroden voneinander sehr wenig ändert. Bei wachsender Temp. vermindert sich der Wid. sehr, so sinkt er bei Maschinenöl zwischen 30 und 180° von 1780 auf 60. Oberhalb einer Temp., bei der die Zers. eintritt, wird der Wid. konst., oder nähert sich einer Konst.

Leitfähigkeit fester Stoffe. — P. Ferchland[1] bestimmte die Leitf. von PbO_2, nach seinem patentierten Verfahren hergestellt, in einer Arbeit Über den spezifischen Widerstand von nichtmetallischen Leitern erster Klasse. Ein Stift von 2,095 cm Länge und im Mittel 0,362 cm Durchmesser änderte seinen Wid. mit wachsendem Druck von 0,082—0,061 Ohm. Der spez. Wid. bei dem höchsten Druck beträgt $30-37 \cdot 10^5$ c.-g-sec.-Einheiten, ist also 13 bis 16 mal so groß, als Streintz für gepreßtes Pulver gefunden hat. Wahrscheinlich liegt der Unterschied an versch. Reinheitsgrad.

G. de Anglis d'Ossat, Der spezifische elektrische Widerstand von Felsen und Erdböden[2], hat den elektrischen Wid. versch. Felsarten gemessen und hat gefunden, daß vulkanische Felsen einen verhältnismäßig kleinen Wid. haben. Vf. bespricht die Bedeutung dieses Befundes für die Landwirtschaft und insbesondere für die Einwirkung der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs.

Die Frage, ob die elektrische Bewegung von gelösten Stoffen einen Einfluß auf die Kristallisation habe, entschied P. R. Heyl in einer Arbeit Kristallisation aus einem stromführenden Elektrolyten[3] verneinend. Er ließ HgJ_2 aus heißer HCl und ferner $CuSO_4$ aus wäss. Lsg. auskristallisieren, indem er durch die Lsg. einen Strom schickte. Das HgJ_2 hat dieselbe Modifikation, ob Strom vorhanden ist oder nicht. Das $CuSO_4$ gibt dieselben Kristallwinkel. Kleine Abweichungen im letzteren Falle sind auf die Erwärmung des Elektrolyten durch den Strom zurückzuführen.

Überführungsmessungen.

Wie wir berichteten[4], hat W. Hittorf seine früheren klassischen Messungen wegen der bei einigen Diaphragmenmaterialien auftreten-

1) Vgl. dieses Jahrb., Kap. „Elektrolyse".

2) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12.** II, 278—284; Chem. Centr. **1903.** II, 1409.

3) Phys. Rev. **15.** 335—344; Beibl. Ann. Phys. **27.** 1058.

4) Z. physik. Chem. **39.** 613; Jahrb. **8.** 179.

den Endosmose korrigiert. Durch die Korrektion wurden besonders $CdCl_2$-Lsgg. betroffen. Neuerdings fand aber Hittorf[1] in einer Arbeit über Das Verhalten der Diaphragmen bei der Elektrolyse von Salzlösungen, II, daß bei konz. $CdCl_2$-Lsgg. (von der Dichte 1,3 ab) an den als Diaphragmen eingeschalteten tierischen Membranen keine Schlieren auftreten, wodurch bewiesen wird, daß dort keine Endosmose auftritt, daß also die ursprünglichen Überführungsmessungen an $CdCl_2$-Lsgg. nicht durch Anwendung der Membranen gestört worden sind. Das veranlaßte den unermüdlichen Meister, die Messungen zu wiederholen. Es zeigte sich, daß die in der ersten Mitteilung dieser Arbeit gefundenen, von den alten Messungen abweichenden Werte durch einen Rechenfehler unrichtig geworden sind. Es bestätigt sich somit der Befund aus den früheren Versuchen, daß $CdCl_2$ in konz. Lsgg. stark polymerisiert ist. Neue sorgfältige Messungen wurden ferner mit einer großen Reihe von Membranen bei Zimmertemp. (17—22°) ausgeführt. Man sieht an den gewonnenen Zahlen, daß die versch. Membranen sich in bezug auf die Osmose sehr versch. verhalten.

Wir haben bereits mehrfach die Methoden erwähnt, die auf der Beobachtung des Fortschreitens der Grenzschicht zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion beruhen (Wetham, Masson, Steele)[2]. Dabei hatte Steele einen zu niedrigen Wert für die Anionenüberführungszahl von $^1/_2$ n. KCl, nämlich 0,490, gefunden. Abegg und Gaus zeigten[3], daß der Wert wegen gleichzeitiger endosmotischer Überführung auf 0,508 zu korrigieren sei. R. B. Denison bestimmte nun in einer Arbeit Beiträge zur direkten Messung von Überführungszahlen[4] den Einfluß der Kataphorese auf die Überführungszahl genauer. Nach Beschreibung des App. und der für die Versuche benutzten Chemikalien bespricht Vf. die Theorie der Vorgänge an der Grenzschicht und den Einfluß der Kataphorese. Dann werden die in dem Steeleschen App. (Elektrode | Gelatine mit dem Indikatorsalz — wäss. Lsg. mit dem zu untersuchenden Salz —, Gelatine mit dem anderen Indikatorion | Elektrode) gewonnenen, wegen der Kataphorese korrigierten Zahlen für mehrere Salze mitgeteilt und mit früheren Messungen verglichen:

---

1) Z. physik. Chem. **43**. 238—249
2) Jahrb. **6**. 123; 8. 172; **9**. 223, 227.
3) Jahrb. **9**. 228.
4) Diss. Breslau; Z. physik. Chem. **44**. 575—599.

Salz	Denison	Steele	Masson	Hittorf	Salz	Denison	Steele	Masson	Hittorf
$^1/_2$ n. NaCl	0,618	0,597	0,598	0,626	$^1/_2$ n. $MgSO_4$	0,680	0,693	0,684	0,700
$^1/_2$ n. NaBr	0,619	—	—	0,625	n. $MgSO_4$	0,698	0,715	0,703	0,740
$^1/_2$ n. KCl	0,510	0,495	—	0,513	2 n. $MgSO_4$	0,717	0,737	0,693	0,750
$^1/_2$ n. KBr	0,505	0,478	—	—	$^1/_2$ n. LiCl	0,718	0,716	0,687	0,753
$^1/_2$ n. K_2CrO_4	0,484	0,447	—	0,512	n. LiCl	0,734	0,751	0,680	0,745
$^1/_2$ n. $CaCl_2$	0,666	0,681	—	0,675	$^1/_2$ n. $SrCl_2$	0,635	0,625	—	—
$^1/_2$ n. $MgCl_2$	0,685	0,705	—	0,690	n. $SrCl_2$	0,641	0,665	—	—
n. $MgCl_2$	0,697	0,722	—	0,709					

Die Zahlen von Steele und Masson sind wegen der Kataphorese falsch, die von Denison und Hittorf stimmen bei NaCl und KCl sehr gut, bei den übrigen sind die Hittorfschen Zahlen zu groß, vielleicht wegen der Bildung komplexer Ionen, die in allen diesen Salzen anzunehmen ist. Während die Zahlen von KCl und NaCl von der Konz. unabhängig sind, ist das bei LiCl nicht der Fall, wahrscheinlich liegen auch hier komplexe Ionen vor. Für richtig kann man die gewonnenen Zahlen nicht eher erklären, bevor nicht die Theorie des Einflusses von komplexen Ionen auf die Methode aufgestellt ist. Vf. prüft nun die Ursache, warum Masson, der die sämtlichen Stoffe in Gelatine gelöst anwandte, andere Zahlen bekommen hat, als Steele. Es ergab sich, daß die Gelatine keinen Einfluß auf die Überführung hat, solange die Gelatinelsg. fl. bleibt, daß aber mit dem Festwerden sich die Zahlen ändern, und nun unabhängig von dem Gelatinegehalt bleiben. Daß man in der festen Gelatine eine zu große Überführungszahl des Anions bekommt, liegt vielleicht daran, daß sie die Bew. des Kations mehr verlangsamt, als die des Anions. Ähnliches gilt übrigens auch für konz. wäss. Lsgg., so daß man auch hier zu große Werte findet. Ob Komplexbildung die Ursache ist oder die Reibungskoeffizienten der Ionen versch. beeinflußt werden, ist unsicher. Bei der Gelatine ist auch denkbar, daß diese mit den Ionen Verbb. eingeht.

Über Versuche von A. A. Noyes und G. V. Sammet, Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions, abgeleitet aus Überführungsmessungen mit Salzsäure[1] ist bereits nach anderer Quelle berichtet worden[2].

G. Carrara (Über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in anderen Lösungsmitteln als Wasser; Einfluß der Lösungsmittel auf die Überführungszahl[3]) untersucht die Überführungszahlen mit den bekannten Appp. in methyl-

1) J. Am. Chem. Soc **28**. 165—169.
2) Z. physik. Chem. **43**. 49—75; Jahrb. **9**. 230.
3) Gaz. chim. ital. **33**. I, 241—311.

alkoholischer Lsg. bei versch. Konz. der Salze $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $LiNO_3$, $AgClO_3$, $Cu(ClO_3)_2$, $Cd(ClO_3)_2$, $LiClO_3$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, CdJ_2, LiJ, Tetraäthylammoniumjodid, Trimethylsulfinjodid, Kupferacetat, Kadmiumacetat, Lithiumacetat, $CuSO_4$. Die Überführungszahl ist sehr stark abhängig von der Konz. und verläuft mit sich ändernder Konz. ungefähr so wie diejenige der Cd-Salze in wäss. Lsg. Es ist also aus Analogie hieraus auf das Vorhandensein komplexer Verbb. zu schließen. Der Einfluß des Lsg-mittel ist, wenn man die Messungen in Wasser und Äthylalkohol vergleicht, kleiner als der Einfluß der Konz., denn die Überführungszahlen des Anion sind im Methylalkohol nur wenig größer als in Wasser (zuweilen kleiner). Man kann sagen, daß ein Salz in Methylalkohol sich so verhält wie in einer viel konzentrierteren wäss. Lsg., abgesehen davon, daß die Polymerisation in Alkohol größer ist. In verd. Lsgg. in Alkohol verhalten sich die Gefrierpunkts- und Leitf-kurven ebensowenig der Diss-theorie entsprechend, wie es die betreffenden Kurven in konz. wäss. Lsg. tun. Es ließ sich voraussehen, daß die Polymerisation in Alkohol eine größere ist, weil er eine kleinere diss. Kraft hat. Es scheint, daß die Überführungszahl sich bei wachsender Verd. in den versch. Lsg-mitteln demselben Grenzwert nähert.

Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen.

Löslichkeitsbestimmungen. — Wir senden den Lsl-bestimmungen durch Leitf-messungen, denen wir solche durch EMK-Messungen anschließen, einige Arbeiten voraus, die sich mit der Theorie der Lsl. im allgemeinen beschäftigen. Eine Arbeit von A. A. Noyes und G. V. Sammet, Experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Löslichkeit mit der Temperatur im Falle dissoziierter Substanzen[1], die sich, wie alle unter der Leitung von Noyes gemachten Arbeiten, durch Exaktheit in der experimentellen Ausführung und Übersichtlichkeit in der Darst. auszeichnet, bezweckt die van't Hoffsche Formel über die Lsg-wärme

$$\frac{L}{RT^2} = i\frac{d \log (iS)}{dT}$$

an den Stoffen *o*-Nitrobenzoësäure, die dem Ostwaldschen Verd-gesetz gehorcht, und Kaliumperchlorat, das ihm nicht gehorcht, zu prüfen. L ist die „totale" Lsg-wärme, d. h. diejenige Wärme, welche beim Auflösen eines Mols der Substanz in einer Wassermenge, die zur

1) Z. physik. Chem. 43. 513—538.

Bildung einer gesättigten Lsg. gerade ausreicht, absorbiert wird. T ist die absolute Temp., S die Lsl. und i der van't Hoffsche Faktor, d. h. die Anzahl Mol, die bei der Auflsg. aus einem Mol der Substanz entsteht (i trägt also sowohl dem Diss-grad, als auch dem Polymerisationsgrad der undiss. gebliebenen Moll., sowie den etwa entstandenen Komplexionen Rechnung). Van Laar stellte der van't Hoffschen Formel eine andere gegenüber, doch beruht der Unterschied fast nur auf einer anderen Definition der Lsg-wärme (sog. „letzte" Lsg-wärme), und der Annahme bezw. Nichtannahme des Ostwaldschen Verdgesetzes. Zur Prüfung der Formel wurden bestimmt die Lsg-wärmen bei 20° (Kontrolle des App. durch Schmelzwärmebestimmungen des Eises, Mittel von 15 Versuchen 78,8 Kal.), ferner die Lsl. bei 10, 20 und 30°, auch 15 und 25° bei der Nitrobenzoësäure; schließlich die Leitff. bei denselben Tempp. zur Ermittlung des Diss-grades. Aus den beiden letzten Meßreihen wurde die Lsg-wärme berechnet und mit der Beobachtung verglichen. Es ergab sich folgendes:

Bei den Tempp.	10	15	20	25	30°
beträgt die Lsl. in Millimol pro Liter:					
Nitrobenzoësäure (Schmelzp. 146,30°)	26,62	31,06	36,57	43,19	51,6
Kaliumperchlorat	78,07	—	120,4	—	179,9
Leitf-messungen an der Nitrobenzoësäure, Ionenbew.:					
$\Lambda_{H^\cdot}$ = ...	288,7	314,6	340,0	364,9	389,1
$\Lambda_{N'B}$ = ...	22,9	25,9	28,9	32,0	35,3
$\Lambda_{H^\cdot} + \Lambda_{N'B} = \Lambda_\infty$	311,6	340,5	368,9	396,9	424,4
Diss-konst. $\times 10^5$	762	706	656	603	548

$$0{,}00716 = \frac{d \log^{10} K}{dt}, \quad 0{,}343 = \text{Diss-grad der gesättigten Lsg.}$$

Leitf-messungen am Kaliumperchlorat:

t	10	10	20	20	30	30°
v	1000	2050	1000	2050	1000	2050
Λ_v	100,1	101,4	125,8	127,8	152,9	155,5
Λ_∞	102,7	102,7	129,2	129,2	157,1	157,1.

	$t = 10°$	20°	30°
v (gesättigt)	= 12,81	8,308	5,557
Λ_v . . .	= 84,56	102,7	120,0
100α . .	= 82,3	79,5	76,4
$d\alpha/dt$ . . =	—0,0028	—0,0031,	
„ bei 20° =	—0,00295.		

Lösungswärme	beobachtet	berechnet	Unterschied
o-Nitrobenzoësäure	6025	6480	7,6%,
Kaliumperchlorat	12130	12270	1,1%.

Die Abweichung bei der Säure wird größer, 14%, wenn man die van Laarsche Gleichung zur Berechnung benutzt. Die Abweichung bei der Säure kann daran liegen, daß eine der drei der Rechnung zugrunde gelegten Gleichungen

1) $P \cdot V = iRT$, 2) $i = 1 + (n-1)\alpha$, 3) $\alpha = \Lambda_v / \Lambda_\infty$

unexakt ist. Um die Abweichung aus einer Unsicherheit in der dritten Gleichung zu erklären, müßte man annehmen, daß der Wert von α um 38% falsch ist; das ist nicht möglich. Fehler in der ersten Gleichung ist nicht anzunehmen, denn sie ist zu oft als vollkommen exakt bewiesen worden. In der zweiten Gleichung ist angenommen, daß nur Ionen und undiss., aber unpolymerisierte Moll. in der Lsg. sind. Die Annahme einer 20proz. Polymerisation würde die Abweichung vollkommen erklären. Die vollkommen genügende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung beim $KClO_4$ zeigt, daß die mittels der Leitf-methode bestimmten Diss-werte bis zu 0,1 mol. Konz. im wesentlichen richtig sind. Denn aus dieser Übereinstimmung folgt unbedingt aus dem zweiten Hauptsatz der von jeder Annahme freie Schluß, daß die bei der Auflsg. des Salzes zu gewinnende maximale Arbeit der osmotischen Arbeit gleich ist, die nach der Gleichung

$$P \cdot V = (1 + \Lambda_v / \Lambda_\infty) R \cdot T$$

berechnet wird. Der Wichtigkeit dieses Schlusses wegen seien die zur Rechnung benutzten Zahlen nochmals zusammengestellt: $R = 1{,}986$;

$$T = 293;\ i = 1{,}795\ (= 1 + \alpha_{20});\ di/dt = -0{,}00295;\ \frac{d \log S}{dT} = 0{,}04175.$$

Nach einer sich an die Ausführungen von Planck und Jahn anschließenden theoretischen Ableitung der Formeln für die Lsl-beeinflussung berichtet Petru Bogdan in einer Arbeit Einfluß fremder Substanzen auf die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs und der Borsäure in Wasser[1] über Lsl-änderungen von Phenylthioharnstoff. Dessen Lsl. in Wasser wird erhöht durch Propylalkohol, Rohrzucker, Harnstoff, Alkohol, Aceton, Mannit und Dextrose, erniedrigt durch KNO_3 und mehr durch $NaNO_3$. Die relative Lsl-erhöhung ist der Menge des zugesetzten Salzes proportional. Die Lsl. der Borsäure in Wasser wird erhöht durch Zusätze von Harnstoff, Aceton, Propylalkohol, KCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4. Der Einfluß der Elektrolyte ist wahrscheinlich auf eine chemische Rk. zwischen ihnen und der Borsäure zurückzuführen.

---

1) Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **2.** 95; Jahresber. d. Chem. **1903.**

Vf. nimmt deshalb an, daß auch in den übrigen Fällen die Lsl-erhöhung auf Bildung von chemischen Verbb. beruht.

Bedeutende Lsl-beeinflussungen finden sich nach Wilhelm Biltz (Über Löslichkeitsbeeinflussung durch anorganische Salze[1]) auch beim Phenylthiocarbamid. Nach der Theorie sollten anorganische Salze die Lsl. nicht beeinflussen. Die meisten Salze erniedrigen die Lsl., $CsNO_3$ und $RbNO_3$ erhöhen sie stark. Ein bestimmtes Gesetz läßt sich nicht erkennen.

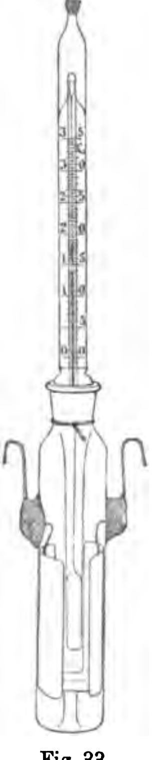
F. K. Cameron und J. F. Breazeale bestimmten Löslichkeit des Calciumsulfats in wässeriger Schwefelsäure[2]. Eine einfache Erklärung der Ergebnisse mit Hilfe der Diss-theorie ist nicht möglich. Die Versuche sind mit in bezug auf Korngröße und Wassergehalt undefiniertem $CaSO_4$ gemacht worden. Auch entzieht H_2SO_4 von bestimmter Konz. ab dem $CaSO_4$ das Kristallwasser. Wahrscheinlich liegen trotz der gegenteiligen Ansicht der Vff. Komplexbildungen vor.

Die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats in wässeriger Lösung verschiedener Elektrolyte wurde von F. K. Cameron und A. Seidel[3] in Ggw. von Luft, von reiner CO_2 und von CO_2 freier Luft gemessen. Letzteres ist unmöglich, da das $MgCO_3$ stets hydrolytisch gespalten ist. Bei Ggw. reiner CO_2 ist das Karbonat in Form von $Mg(HCO_3)_2$ vorhanden. Zusatz von NaCl erniedrigt die Lsl. In möglichst CO_2-freier Lsg. erhöht Zusatz von Na_2CO_3 die Lsl. des $MgCO_3$ unter Doppelsalzbildung. Vff. glauben in ihren Versuchen Widersprüche gegen die Diss-theorie zu finden, doch lassen sich ihre Folgerungen leicht widerlegen.

Die Löslichkeitsbestimmungen durch Leitfähigkeitsmessungen sind, wie wir in den früheren Jahrbb. berichtet haben, durch Kohlrausch und seine Schüler zu einem sehr großen Grad der Genauigkeit ausgearbeitet worden. So haben Kohlrausch und Rose[4] und Kohlrausch und Dolezalek[5] den Gehalt gesättigter Lsgg. mehrerer Salze durch Messung ihrer Leitf. ermittelt. Die Arbeiten über dieses Thema sind seitdem in der physikalisch-technischen Reichsanstalt fortgesetzt worden. Ihr Resultat liegt in einer Arbeit von F. Kohlrausch: Über gesättigte wässerige Lösungen schwerlöslicher Salze, I. Teil: Die elektrischen Leitvermögen[6] vor. Es wurden 41 Körper bei versch. Tempp. untersucht (in folgendem sind die Leitf-zahlen in $10^{-6} Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ angegeben).

1) Z. physik. Chem. **42**. 41—48.
2) J. Physic. Chem. **7**. 571—577.
3) Ib. **7**. 578—590.
4) Berl. Sitz.-Ber. **1893**. 453.
5) Jahrb. **8**. 168.
6) Z. physik. Chem. **44**. 197—249.

Auf den Einfluß der versch. Korngrößen des zu lösenden Körpers ist keine Rücksicht genommen, weil über die Beeinflussung der Lsl. durch die Korngröße noch nichts bekannt war. Vf. betont die Vorteile der Lsl-bestimmung auf diesem Wege gegenüber der chemischen Analyse. Vor allem ist die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf der Auflsg. zu verfolgen, von größtem Werte, so daß es auch bei der chemischen Analyse vorteilhaft sein würde, das Ende der Rk. durch Leitf-messungen festzustellen. Ferner kann man durch kurze Erwärmung und Abkühlung sehr schnell erkennen, ob man das Gleichgewicht erreicht hat, oder ob etwa der Vorgang nur so langsam ist, daß die Erreichung des Gleichgewichts nur scheinbar ist. Leider lösen sich aber gerade solche Körper, die einen kleinen Temp-koeffizienten der Lsl. haben, oft sehr träge auf. Eine Schattenseite der Methode ist, daß man die Temp. sehr genau ermitteln muß, um den Temp-einfluß auf die Leitf., der meist viel größer ist als derjenige der Lsl., berechnen und eliminieren zu können.


Fig. 33.

Als Meßgefäß wurde eine kleine Flasche benutzt, wie sie Fig. 33 zeigt, Rauminhalt 15 — 50 ccm, Elektroden, teils platiniert, teils blank, 5 — 18 qcm, Widkapazität 0,1 — 0,15 cm^{-1}. Die Elektroden erreichen den Boden nicht (1 cm Entfernung), damit nicht das auf dem Boden liegende feste Salz sich an der Leitung beteiligt. Sie werden durch einen kleinen Glasring an die Wand des Fläschchens gepreßt. Zum Schütteln wird das Thermometer in eine Röhre gesteckt, die an einer Welle sitzt, so daß das Glas sich um seine Achse dreht. Die Leitf. des Wassers sowie ihre Änderung durch die Temp. wurde natürlich überall in Rechnung gesetzt. — In folgendem bedeutet k stets die spez. Leitf. der gesättigten Lsg., sein Index die Temp. In folgenden Tabellen steht zu Anfang der Name des Salzes, daneben die Leitf. der gesättigten Lsg. bei 18°. Darauf folgen die Zahlen der bei versch. Tempp. gesättigten Lsgg. Dann folgt die Formel, nach der sich die Leitf. einer Lsg., die noch nicht ganz gesättigt ist und keinen Bodenkörper hat, die also von konst. Konz. ist, für die versch. Tempp. berechnet. Diese Interpolationsformel enthält also allein den Temp-einfluß auf die Leitf., nicht auf die Lsl. Die Konz. dieser Lsg. ist durch Mitteilung ihrer Leitf. bei 18° oder durch eine passende Bemerkung angegeben. Man hat damit

alle Daten, um die Lsl. bei versch. Temp. mit Hilfe der bekannten Beww. der Ionen zu berechnen.

Baryumfluorid: $k_{18} \cdot 10^6 = 1530$

	bei 9,50°	17,23°	25,75°
$k \cdot 10^6 =$	1241	1520	1847

Für eine Lsg. von $k_{18} \cdot 10^6 = 1460$ gilt zwischen 10 und 26° als Interpolationsformel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0232\,(t - 18) + 0{,}00011\,(t - 18)^2].$$

Strontiumfluorid: $k_{18} \cdot 10^6 = 172$

	bei 0,26°	17,38°	27,39°
$k \cdot 10^6 =$	101,8	170,0	218,0

Für eine fast gesättigte Lsg. zwischen 10 und 26° gilt die Formel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0247\,(t - 18) + 0{,}00015\,(t - 18)^2].$$

Calciumfluorid: $k_{18} \cdot 10^6 = 40$

	bei — 0,07°	+ 0,16°	16,08°	17,28°	26,59°	40,0°
$k \cdot 10^6 =$	19,46	19,73	34,74	36,33	48,05	65,6

Fast gesättigte Lsg.:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0243\,(t - 18) + 0{,}00014\,(t - 18)^2].$$

Magnesiumfluorid: $k_{18} \cdot 10^6 = 224$

Messung einer gesättigten Lsg. bei versch. Tempp. ist nicht genau möglich, weil sich die gesättigte Lsg. äußerst schwer bildet. Eine klare Lsg. von $k_{18} \cdot 10^6 = 116$ hat die Formel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0236\,(t - 18) + 0{,}00011\,(t - 18)^2].$$

Zinkfluorid: $k_{18} =$ etwa $13000 \cdot 10^{-6}$.

Lsl. durch Analyse bestimmt 16 g pro Liter bei 18°.

Bleifluorid: $k_{18} \cdot 10^6 = 431$

	bei 17,50°	26,61°	18,01°	8,99°	17,39°
$k \cdot 10^6 =$	424,1	535	432,0	331,0	423,8

Eine fast gesättigte Lsg. gehorcht der Formel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0208\,(t - 18) + 0{,}00003\,(t - 18)^2].$$

Silberchlorid: $k_{18} \cdot 10^6 = 1{,}25$.

Im Tageslicht steigend bis 200, wahrscheinlich infolge HCl-Bildung.

	bei 1,55°	10,9°	17,36°	33,68°
$k \cdot 10^6 =$	0,37	0,76	1,18	3,16

Für eine nicht gesättigte Lsg. gilt die Interpolationsformel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0222\,(t - 18) + 0{,}00008\,(t - 18)^2].$$

Thalliumchlorid: $k_{18} = 1514 \cdot 10^{-6}$

	bei 9,54°	17,70°	25,76°
$k \cdot 10^6 =$	941	1489	2253

Für ungesättigte Lsgg. gelten:

0,01 norm: $k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0214\,(t - 18) + 0{,}00006\,(t - 18)^2]$,

0,001 norm: $k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0216\,(t - 18) + 0{,}000066\,(t - 18)^2]$.

Quecksilberchlorür: $k_{18} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$

bei 0,53°	17,4°	24,62°	43°
$k = 0{,}60$	1,41	2,13	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$

Silberbromid: $k_{21,1} = 0{,}075 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}$.

Thalliumbromid: $k_{18} = 192{,}2 \cdot 10^{-6}$

bei 0,13°	9,37°	18,00°	25,68°
$k \cdot 10^6 = 69{,}2$	108,0	192,2	305,9

Silberjodid: $k_{20,8} = 0{,}0020 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}0005 \cdot 10^{-6}$.

Thalliumjodid: $k_{18} = 22{,}3 \cdot 10^{-6}$.

$t = 9{,}90$	18,1°	26,02°
$k \cdot 10^6 = 11{,}92$	22,4	39,43

Kupferjodür: Kein erkennbarer Endwert. Frische Lsg. zwischen 1 und $5 \cdot 10^{-6}$, jahrelang aufbewahrte bis $460 \cdot 10^{-6}$.

Quecksilberjodid: rot. $k_{18} < 0{,}2 \cdot 10^{-6}$, sehr unsicher.

Kupferrhodanür: k_{18} zwischen 0,1 und $0{,}4 \cdot 10^{-6}$,

Silberjodat: $k_{18} = 11{,}9 \cdot 10^{-6}$.

bei $t = 9{,}43°$	18,5°	26,60°
$k \cdot 10^6 = 6{,}86$	12,12	20,02

Für ungesättigte Lsgg. gilt die Interpolationsformel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0231\,(t - 18) + 0{,}00009\,(t - 18)^2].$$

Bleijodat: $k_{18} = 6{,}2 \cdot 10^{-6}$

bei 9,7°	17,1°	25,77°
$k \cdot 10^6 = 3{,}58$	5,63	9,14

Für eine ungesättigte Lsg. gilt die Temp-formel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0240\,(t - 18) + 0{,}00011\,(t - 18)^2].$$

Baryumsulfat: Schwerspat $k_{18} = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$,
gefälltes Salz $k_{18} = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Für gefälltes Salz: $t = 0{,}8°$	16,12°	18,18°	26,75°
$k \cdot 10^6 = 1{,}1$	2,14	2,40	3,30

Das natürliche $BaSO_4$ hat stets eine um 10—15% größere Leitf.
Für eine ungesättigte Lsg. gilt die Temp-formel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0232\,(t - 18) + 0{,}0001\,(t - 18)^2].$$

Strontiumsulfat: $k_{18} = 127 \cdot 10^{-6}$

$t = 2{,}85°$	10,18°	17,38°	32,26°
$k \cdot 10^6 = 85{,}8$	105,5	126,7	173,1

Für eine fast gesättigte Lsg. gilt:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0230\,(t - 18) + 0{,}00009\,(t - 18)^2].$$

Calciumsulfat: $k_{18} = 1885 \cdot 10^{-6}$

$t =$	-1^0	$+0{,}5^0$	$+10^0$	$18{,}2^0$	$25{,}15^0$	$31{,}45^0$
$k_t \cdot 10^6 =$	1055	1095	1490	1891	2221	2514

Konst. Lsg., bei 0^0 gesättigt, hat ($k_{18} = 1600$):

$t =$	0^0	2^0	10^0	18^0	26^0	34^0	40^0
$k_t/k_{18} =$	0,625	0,666	0,830	1,000	1,179	1,354	1,488
$t =$	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0	
$k_t/k_{18} =$	1,699	1,908	2,086	2,247	2,385	2,492	

Bleisulfat: $k_{18} = 32{,}4 \cdot 10^{-6}$

$t =$	$-0{,}26^0$	$+1^0$	$+3{,}48^0$	17^0	$33{,}23^0$
$k_t \cdot 10^6 =$	16,29	17,17	19,57	31,81	48,5

Für die ungesättigte Lsg. gilt die Temp-formel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0235\,(t - 18) + 0{,}0001\,(t - 18)^2].$$

Baryumchromat: $k_{18} = 3{,}20 \cdot 10^{-6}$

$t =$	$-0{,}88^0$	$+17{,}07^0$	$28{,}1^0$
$k_t \cdot 10^6 =$	1,14	3,11	5,0

Calciumchromat: Die Gleichgewichtseinstellung ist träge. Die Kristallisation dauert selbst in einer 3-fach übersättigten Lsg. tagelang. Die bei 60^0 gesättigte Lsg. ist etwa 0,1 normal.

Silberchromat: $k_{18} = 18{,}5 \cdot 10^{-6}$

$t =$	$0{,}26^0$	$14{,}82^0$	$17{,}07^0$	$30{,}76^0$	$37{,}30^0$
$k_t \cdot 10^6 =$	6,67	15,61	17,78	35,0	46,0

Für ungesättigte Lsgg. gilt die Formel:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0228\,(t - 18) + 0{,}00009\,(1 - 18)^2].$$

Bleichromat: So gut wie unlsl., Leitf. etwa $0{,}1 \cdot 10^{-6}$..

Baryumkarbonat: $k_{18} = 25{,}5 \cdot 10^{-6}$

$t =$	$7{,}63^0$	$17{,}60^0$
$k_t \cdot 10^6 =$	16,23	24,76

Strontiumkarbonat: $k_{18} = 16{,}0 \cdot 10^{-6}$

$t =$	$0{,}8^0$	$2{,}62^0$	$4{,}93^0$	$17{,}16^0$	$37{,}7^0$
$k^t \cdot 10^6 =$	8,17	8,79	9,69	16,12	32,1

Calciumkarbonat: $k_{18} \cdot 10^6 = 29{,}0$ für gefälltes Salz,
$k_{18} \cdot 10^6 = 28{,}0$ für Kalkspat,
$k_{18} \cdot 10^6 = 32{,}6$ für Aragonit.

Die Leitf. steigt mit der Temp. zwischen 2 und 35^0 von 15,28 auf 44,2.

Magnesiumkarbonat: Läßt sich nicht messen, weil der Bodenkörper sich beim Auswässern fortwährend ändert, wahrscheinlich, weil $MgCO_3\,3H_2O$ ausgelöst wird und wasserfreies $MgCO_3$ zurückbleibt, das eine gesättigte Lsg. von der Leitf. $< 110 \cdot 10^{-6}$ gibt.

Magnesiumkarbonat + $3 H_2O$ dagegen gibt ziemlich gute Werte:

$$k_{18} \cdot 10^6 = 794$$

$t =$	8,31°	17,78°	25,94°
$k_t \cdot 10^6 =$	670,2	792,0	886,0

Für eine ungesättigte Lsg. von $k_{18} = 600$ und 780 ergibt sich:

$$k_t = k_{18} [1 + 0{,}0214 (t - 18)].$$

Es ist also der Temp-gang bei der konst. Lsg. größer als der Temp-gang der Leitf. gesättigter Lsgg., folglich nimmt die Lsl. mit steigender Temp. ab, was sich auch darin zeigt, daß man nach dem Abkühlen und Wiedererwärmen eine übersättigte Lsg. bekommt.

Magnesiumhydroxyd: $k_{18} \cdot 10^6 = 75$ bis 93. Temp-einfluß klein, etwa 0,018.

Bleikarbonat: $k_{18} = 2{,}0 \cdot 10^{-6}$.

Oxalate: Hier stellen sich leicht sehr hartnäckige Übersättigungserscheinungen ein. Auch zeigen sich zeitliche Änderungen, vielleicht infolge der Oxydation durch Luft in Gegenwart der Platinelektroden. Nach der Lsl. in Äquivalenten ordnen sich die Oxalate in der Reihenfolge Mg, Ba, Sr, Cd, Ag, Ca, Zn, Pb.

Baryumoxalat: Hierfür liegen drei Werte vor. $k_{28} \cdot 10^6 = 78{,}3$ entspricht dem gewöhnlichen Hydrat mit $12 H_2O$. Die Zahl 95 gehört wahrscheinlich, die Zahl 70,2 sicher einem einheitlichen Bodenkörper an; das zweite ist ein aus $(NH_4)C_2O_4$-Lsg. mit $BaCl_2$ gefälltes und feucht zerriebenes Präparat (vielleicht BaC_2O_4 $3^1/_2 H_2O$), das letzte ist auf dem Wasserbad getrocknet und zerrieben. Eine klare Lsg. von $k_{18} = 58{,}10^{-6}$ hat die Temp-formel:

$$k_t = k_{18} [1 + 0{,}0234 (t - 18) + 0{,}00008 (t - 18)^2].$$

Strontiumoxalat: $k_{18} \cdot 10^6 = 54{,}0 \pm 1{,}0$

$t =$	1,35°	15,9°	31,7°	37,27°
$k_t \cdot 10^6 =$	25,1	50,1	89,9	107,1

Für die Änderung der Bew. mit der Temp. dürften die Zahlen für das Ba-Salz gelten.

Calciumoxalat + $2 H_2O$: $k_{18} \cdot 10^6 = 9{,}6$

$t =$	0,24°	16°	35,8°
$k \cdot 10^6 =$	4,23	8,83	17,99

Magnesiumoxalat + $2 H_2O$: $k_{18} \cdot 10^6 = 200$

Der Temp-koeffizient bei 18° ist bei versch. starken Lsgg. versch.: 0,0294 bei Lsgg. von etwa 0,006 g Äq/Liter und 0,0203 bei etwa 6-fach übersättigten Lsgg. Die Lsl. scheint mit der Temp. zu wachsen.

Zinkoxalat + $2 H_2O$: $k_{18} \cdot 10^6 = 8{,}0$

$t =$	9,76°	17,92°	26,15°
$k \cdot 10^6 =$	6,02	8,23	10,90

Für eine ungesättigte Lsg. gilt:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0241\,(t - 18) + 0{,}00011\,(t - 18)^2].$$

Cadmiumoxalat + $3\,H_2O$: $k_{18} = 17 \cdot 10^{-6}$

$t =$	11,13°	18,06°	26,75°
$k \cdot 10^6 =$	19,91	27,14	38,33

Für eine Lsg. von $25 \cdot 10^{-6}$ wurde gefunden:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0215\,(t - 18) + 0{,}0001\,(t - 18)^2].$$

Bleioxalat: $k_{18} \cdot 10^6 = 1{,}3$

Temp-koeffizient der gesättigten Lsg. etwa 0,044, derjenige einer konst. Lsg. etwa 0,025, also wächst die Lsl. sicher mit der Temp.

Silberoxalat: $k_{18} \cdot 10^6 = 25{,}5$

$t =$	9,72°	18,68°	26,9°
$k_t \cdot 10^6 =$	16,2	26,34	39,46

Für eine ungesättigte Lsg. von $k_{18} \cdot 10^6 = 21$ gilt:

$$k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}0231\,(t - 18) + 0{,}00003\,(t - 18)^2].$$

Eine ganz ähnliche Untersuchung liegt von Wilhelm Böttger vor (Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen[1]). Nach einer Einleitung über die Methodik und Geschichte der Lsl-bestimmungen bespricht der Vf. die von ihm benutzten Appp. Seine Methode war dieselbe, die Kohlrausch benutzt hat, doch wurden sämtliche Versuche im Thermostaten gemacht. Der Teil, der die Vorarbeiten und Versuchsanordnung beschreibt, teilt sich in folgende Kapitel: Methodisches, Thermostat, Messappp., Sättigungsgefäß (die Elektroden durch Glasstäbe starr verbunden, nicht an den Wänden anliegend), Herstellung der Salze, Korngröße (Einfluß derselben ist sehr selten, vermutlich, weil die kleinen Körner schnell aufgezehrt werden; ist er aber vorhanden, so ist er oft sehr stark, 1—2%), Herstellung des Wassers, Aufbewahrung desselben (nach Kohlrausch), Kapazität der Gefäße, Allgemeines über die Ausführung, Übersättigung, Umfüllen, bezw. Aufgießen des Wassers. Dann werden die Versuche an den einzelnen Salzen beschrieben. Dieselben sind zum Schluß in einer Tabelle zusammengestellt, die wir auf S. 244 u. 245 wiedergeben.

Über das Zustandekommen dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: Die zur Berechnung der Ionenkonzz. verwendeten Ionenbeww. sind folgende:

$Ag^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	$Tl^{\cdot}$	$^1/_2\,Ca^{\cdot\cdot}$	$^1/_2\,Pb^{\cdot\cdot}$	Cl'	Br'	J'	CNS'	CN'
57,0	340	68,8	54,5	64,5	68,5	70,1	69,2	59,1	58,5

$Ag(CN)_2'$	BrO_3'	JO_3'	OH'	$^1/_2\,CO_3''$	$^1/_2\,C_2O_4''$	$^1/_2\,SO_4''$	$^1/_3\,PO_4'''$
45,4	48,3	35,5	180,2	63	66,7	71,4	75

1) Z. physik. Chem. **46**. 521—616; Habilitationsschrift, Leipzig 1903.

Die Ionenkonz. C_i ergibt sich aus der Gleichung: $C_i = k/(l'_\infty + l_\infty)$, wo k die spez. Leitf. der gesättigten Lsg. und l'_∞ und l_∞ die Bew. der Ionen bei unendlicher Verd. sind. Eine Fehlerquelle ist die Hydrolyse, die sich aber da, wo sie vor allem hervortritt, z. B. bei den schwer lsl. Karbonaten, einigermaßen beurteilen läßt, und da, wo sie gering ist, z. B. bei den meisten der untersuchten binären Salze, kaum mehr als einige Proz. Fehler hervorbringt. Sehr störend wirkt die stufenweise Diss. binärer Elektrolyte; da hat aber die Kenntnis der Lsl. keinen so großen Nutzen, da die Anwendung der Lsl-gesetze nur dann möglich ist, wenn die Art der Ionen bekannt ist.

Um die Gesamtkonz. aus den Ionenkonzz. zu berechnen, müßte man den Diss-grad kennen. Man kann sich aber dadurch helfen, daß man nach den von Kohlrausch gefundenen Regelmäßigkeiten[1], nach denen der Abfall der Leitf. der Ionen mit der Konz. bei ähnlichen Ionen annähernd derselbe ist, die mol. Leitf. der Ionen l' und l berechnet (sie stehen mit den Leitff. bei unendlicher Verd. in der Beziehung

$$\alpha(l'_\infty + l_\infty) = l' + l',$$

wo α der Diss-grad ist) und dann die Gesamtkonz. η aus der Gleichung: $\eta = k/(l' + l')$ findet. Für einige Salze wurde die Gesamtkonz. auch analytisch bestimmt, was z. B. bei so komplizierten Salzlsgg., wie die der Bleisalze, nötig ist.

Zum Schluß behandelt Vf. die Frage, inwieweit sich aus vorliegenden Zahlen ein Schluß auf die Möglichkeit ziehen läßt, zwei nahe verwandte Ionen durch Fällung mit einem anderen Ion zu trennen. Er berechnet die Menge Fällungsmittel, die zugesetzt werden darf, bevor das zweite Ion mit ausfällt, im Fall der Cl-J-Trennung durch Tl_2SO_4. Sind in einer Lsg. a g-Äquivalente Alkalijodid und a' Äquivalente Chlorid, so dürfte man, bis das Chlorid anfängt mit auszufallen, die Menge Tl_2SO_4 in Äquivalenten

$$A = a - \frac{L_{TlJ}}{L_{TlCl}} \cdot a'$$

zusetzen, worin L die Lsl-produkte der beiden Tl-Haloide, die im Index von L stehen, sind. Ist die Diss. der Alkalihaloide nicht vollständig, so muß man noch einen Faktor hinzufügen, der aber klein genug ist, um bei dieser näherungsweisen Rechnung (man kennt ja a und a' nicht genau) vernachlässigt zu werden. Vf. setzt die betreffenden Zahlen ein. Für eine Jodid-Chlorid-Mischung ergibt sich z. B.: $A = a - 0{,}00024\,a'$. Fällt man also mit Tl_2SO_4 so lange,

1) Jahrb. 5. 40.

Bezeichnung der Salze	Temperatur Grad	Leitvermögen der gesättigten Lösung vermindert um das des Wassers $\times 10^{-6}$	$l'+l'$	Ionenkonzentration in Äquivalenten im Liter	Löslichkeitsprodukt	Gesamtkonzentration in Äquivalenten	Dissoziationsgrad Prozent	Konzentration in Gramm im Liter	1 g ist enthalten in x ccm der gesuchten Lösung x
Calciumsulfat . .	19,94	19,68	125,9	$1{,}56_3 \cdot 10^{-2}$	$2{,}44_2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}99 \cdot 10^{-2}$	52,4	$2{,}03_6$	491,1
Silberchlorid . .	19,95	1,33	125,5	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$	$1{,}12 \cdot 10^{-10}$	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$	100	$1{,}53 \cdot 10^{-3}$	653600
Silberbromid . .	19,96	0,057	127,1	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0_3 \cdot 10^{-13}$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	100	$0{,}84 \cdot 10^{-4}$	11900000
Silberrhodanid . .	19,96	0,096	116,1	$8{,}2_7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}8_4 \cdot 10^{-13}$	$8{,}2_7 \cdot 10^{-7}$	100	$1{,}3_7 \cdot 10^{-4}$	7300000
Silbersilbercyanid .	19,96	$0{,}15_4$	102,4	$1{,}5_0 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2_5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}5_0 \cdot 10^{-6}$	100	$4{,}0_8 \cdot 10^{-4}$	2480000
Silbercyanid . .	19,96	0,19	115,5	$1{,}6_4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}6_9 \cdot 10^{-12}$	$1{,}6_4 \cdot 10^{-6}$	100	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	4540000
Silberbromat . .	19,94	663,9	105,3	$6{,}30_5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}97 \cdot 10^{-5}$	a)[1] $6{,}76_7 \cdot 10^{-3}$ b) $6{,}66_8 \cdot 10^{-3}$	94,3	$1{,}58_6 \cdot 10^{-4}$	538,8
Silberjodat . . .	19,95	14,05	92,5	$1{,}51_9 \cdot 10^{-4}$	$2{,}31 \cdot 10^{-8}$	a)[1] $1{,}54_4 \cdot 10^{-4}$ b) $1{,}53_4 \cdot 10^{-4}$	99,4	$4{,}35 \cdot 10^{-2}$	22970
Silberoxyd . . .	19,96	29,27	237,2	$1{,}23_4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$	$1{,}84_7 \cdot 10^{-4}$	66,8	$2{,}14 \cdot 10^{-2}$	46700
Silberoxyd . . .	24,94	35,98	259,1	$1{,}38_9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}93 \cdot 10^{-8}$	$2{,}16 \cdot 10^{-4}$	64,3	$2{,}50 \cdot 10^{-2}$	40000
Silberoxalat . . .	19,96	28,76	123,7	$2{,}32_6 \cdot 10^{-4}$	$6{,}29 \cdot 10^{-12}$	$2{,}40_4 \cdot 10^{-4}$	97,7	$3{,}65 \cdot 10^{-2}$	27390
Silberphosphat .	19,46	6,10	135,0	$4{,}5_2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3_9 \cdot 10^{-18}$	$4{,}6_1 \cdot 10^{-5}$	98	$0{,}64_4 \cdot 10^{-2}$	155000
Thallochlorid . .	19,96	168,0	137,3	$1{,}22_4 \cdot 10^{-2}$	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$	a)[1] $1{,}35_8 \cdot 10^{-2}$ b) $1{,}36_0 \cdot 10^{-2}$	90	$3{,}25_6 \cdot 10^{-2}$	307,1
Thallobromid . .	20,06	220,9	138,9	$1{,}59_0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}53 \cdot 10^{-6}$	$1{,}64_4 \cdot 10^{-3}$	96,8	$0{,}476 \cdot 10^{-2}$	2101
Thallojodid . . .	20,15	26,18	138,0	$1{,}89_8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}60 \cdot 10^{-8}$	$1{,}92_2 \cdot 10^{-4}$	98,9	$0{,}636 \cdot 10^{-1}$	15720
Thallorhodanid .	19,94	140,0	127,9	$1{,}09_4 \cdot 10^{-2}$	$1{,}19 \cdot 10^{-4}$	$1{,}20_8 \cdot 10^{-2}$	90,6	$3{,}15_4 \cdot 10^{-1}$	317,1
Thallobromat . .	19,94	108,0	117,1	$9{,}22 \cdot 10^{-3}$	$8{,}50 \cdot 10^{-5}$	$9{,}94_8 \cdot 10^{-3}$	92,7	$3{,}46_9 \cdot 10^{-1}$	288,7
Thallojodat . . .	19,95	154,2	104,3	$1{,}47_9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}19 \cdot 10^{-6}$	$1{,}52_4 \cdot 10^{-3}$	97,1	$0{,}578 \cdot 10^{-1}$	1730
Thallooxalat . .	19,96	534,1	135,5	$3{,}94_4 \cdot 10^{-2}$	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$	$6{,}35_6 \cdot 10^{-2}$	62	$15.77 \cdot 10^{-1}$	63,4
Thallosulfid . . .	19,96	216,0	—	—	—	$0{,}86 \cdot 10^{-3}$	-	$0{,}21_5 \cdot 10^{-1}$	4650

Bleichlorid . . .	19,95	5354	133	$PbCl^{\cdot}$ 0,0100 Cl' 0,0441 $PbCl_2$ 0,00127	–	$6{,}92 \cdot 10^{-2}$	1,1 undiss. $PbCl_2$	$9{,}61_8 \cdot 10^{-1}$	101
Bleibromid . . .	19,96	3692	134,6	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0,0106 $PbBr^{\cdot}$ 0,0110 Br' 0,0322 $PbBr_2$ 0,00114	—	$4{,}54_0 \cdot 10^{-2}$	5 undiss. $PbCl_2$	$8{,}34_2 \cdot 10^{-1}$	$119{,}_0$
Bleijodid . . .	20,10	338,4	133,7	$2{,}53 \cdot 10^{-8}$	$8{,}10 \cdot 10^{-9}$	$2{,}61 \cdot 10^{-8}$	9,7	$0{,}470 \cdot 10^{-1}$	2127
Bleirhodanid . .	19,96	2640	123,6	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0,0121 $PbCNS^{\cdot}$ 0,00727 CNS' 0,00315 $Pb(CNS)$ 0,000615	—	$2{,}78_8 \cdot 10^{-2}$	4,4 undiss. Pb(CNS)	$4{,}50 \cdot 10^{-1}$	222,0
Bleibromat . . .	19,94	4635	112,8	$4{,}11_1 \cdot 10^{-2}$	$3{,}47 \cdot 10^{-5}$	$5{,}78 \cdot 10^{-2}$	72	$13{,}37 \cdot 10^{-1}$	74,78
Bleijodat . . .	19,95	6,5	100	$6{,}5_0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3_7 \cdot 10^{-13}$	$6{,}5_7 \cdot 10^{-5}$	99	$1{,}83 \cdot 10^{-2}$	54700
Bleioxyd IIa[1] . .	19,96	25,5	244,7	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	—	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	68	$1{,}71 \cdot 10^{-2}$	58600
Bleioxyd IIb . .	19,96	29,94	244,7	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$	—	$1{,}85 \cdot 10^{-4}$	66	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	48500
Bleioxyd III . .	19,96	19,7	244,7	$0{,}80_5 \cdot 10^{-4}$	—	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$	70	$1{,}28 \cdot 10^{-2}$	78100
Bleikarbonat[1] . .	19,96	1,02	127,5	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	$0{,}16 \cdot 10^{-10}$	$8{,}3 \cdot 10^{-6}$	96	$1{,}1_1 \cdot 10^{-3}$	901000
Bleikarbonat . .	19,96	$1{,}5_4$	127,5	$1{,}2_1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}36_6 \cdot 10^{-10}$	$1{,}2_8 \cdot 10^{-5}$	96	$1{,}6_8 \cdot 10^{-3}$	595000
Bleikarbonat . .	19,96	1,61	127,5	$1{,}2_6 \cdot 10^{-5}$	$0{,}39_6 \cdot 10^{-10}$	$1{,}3_1 \cdot 10^{-5}$	96	$1{,}7_5 \cdot 10^{-3}$	571000
Bleioxalat . . .	19,96	1,52	131,2	$1{,}16_8 \cdot 10^{-5}$	$0{,}338 \cdot 10^{-10}$	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	95	$1{,}80 \cdot 10^{-3}$	556000
Bleisulfat I[1] . .	19,95	34,76	135,9	$2{,}55_8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}63_6 \cdot 10^{-8}$	I $2{,}76_6 \cdot 10^{-4}$ II $2{,}77_7 \cdot 10^{-4}$	92,5 92,1	$4{,}21 \cdot 10^{-2}$	23750
Bleisulfat II . .	19,94	35,05	135,9	$2{,}57_9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}66 \cdot 10^{-8}$	I $2{,}78_8 \cdot 10^{-4}$ II $2{,}80_3 \cdot 10^{-4}$	92	$4{,}25 \cdot 10^{-2}$	23530
Bleisulfat I . .	24,95	40,19	151,2	$2{,}65_8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}76_6 \cdot 10^{-8}$	I $2{,}87_6 \cdot 10^{-9}$ II $2{,}89_2 \cdot 10^{-9}$	92,4 91,9	$4{,}38 \cdot 10^{-2}$	22830
Bleisulfat II . .	24,95	40,63	151,2	$2{,}68_5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}80_4 \cdot 10^{-8}$	I $2{,}90_7 \cdot 10^{-4}$ II $2{,}92_6 \cdot 10^{-4}$	92,3 91,8	$4{,}43 \cdot 10^{-2}$	22570
Bleiphosphat . .	19,95	0,14	142,5	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$	$1{,}2_7 \cdot 10^{-32}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	98	$1{,}3_5 \cdot 10^{-4}$	7400000

1) Verschieden hergestellte Präparate.

bis gerade das durch seine Farbe erkennbare Jodid noch nicht mit ausfällt, so bleiben bei gleichem Gehalt an J und Cl 0,02 % Chlorid in der Lsg., ein zu vernachlässigender Fehler. Man sieht also, daß die Trennung möglich ist. Bei der Cl-Br-Mischung dagegen ergibt sich $A = a - 0{,}017 a'$; hier würde der Fehler also 1,7 % betragen, d. h. die Trennung ist nicht möglich, wenn der Gehalt an Chlorid und Bromid gleich ist. Dies Resultat steht mit den Versuchen von Jannasch und Aschoff[1] in Übereinstimmung.

Dupré und J. Bialar haben die Löslichkeit von Magnesia und Zinkoxyd in Wasser auf Grund des elektrischen Leitvermögens bestimmt[2]. In ihrem Wid-gefäß konnte der Elektrodenabstand durch Mikrometerschrauben mit Rechts- und Linksgewinde geregelt werden. Das Gefäß stand in einem Thermostaten. Das zur Lsg. benutzte Wasser hatte eine Leitf. von $15{,}23 \times 10^{-6}$ bei 18° C. (Die Zahlen sind alle auf die Einheit $\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$ bezogen; zur Aichung wurden die Zahlen von Kohlrausch und Holborn benutzt.) Die Leitf. der gesättigten MgO-Lsg. betrug $77{,}82 \times 10^{-6}$, nach Abzug des Wassers also $62{,}59 \times 10^{-6}$. Mittels der Kohlrauschschen Zahlen für die Bew. der Ionen ergibt sich daraus, daß die gesättigte Lsg. $0{,}287\,902 \times 10^{-6}$ Äquiv./ccm enthält, daß sich also ein Teil MgO in 172000 Teilen Wasser von 18° löst. (Die Zahl 0,287902 dürfte wohl in der letzten Stelle nicht mehr ganz einwandsfrei sein, Vff. hätten deshalb besser 0,288 angegeben!!) Für ZnO ergab sich 1 Teil ZnO auf 236000 Teile Wasser, ebenfalls bei 18°. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen schwanken zwischen 1MgO auf 55370 und 200000 Wasser; für ZnO wurde bisher 1 : 217000 angegeben.

R. Abegg und A. J. Cox[3] (Über die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silbersalze) bestimmten die Lsl. von Ag-Salzen durch Messung des Potentials einer Ag-Elektrode in einer Lsg., die das betr. Ag-Salz und ein lsl. Salz eines Alkali- oder Erdalkalimetalles mit gleichem Anion enthielt, gegen eine Normalelektrode NE. Die Resultate waren bei 25°:

$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{AgCl} + 0{,}1\,\mathrm{KCl} — \mathrm{NE} = +\,0{,}015,$$
$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{AgBr} + 0{,}1\,\mathrm{KBr} — \mathrm{NE} = -\,0{,}133,$$
$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{Ag_2O} + 0{,}1\,\tfrac{1}{2}\mathrm{Ba(OH)_2} — \mathrm{NE} = +\,0{,}111,$$
$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{Ag_2CO_3} + 0{,}1\,\tfrac{1}{2}\mathrm{Na_2CO_3} — \mathrm{NE} = +\,0{,}226,$$
$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{Ag_2CrO_4} + 0{,}1\,\tfrac{1}{2}\mathrm{K_2CrO_4} — \mathrm{NE} = +\,0{,}227,$$
$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{AgBO_2} + 0{,}1\,\tfrac{1}{4}\mathrm{Na_2B_4O_7} — \mathrm{NE} = +\,0{,}343.$$

1) Z. anorgan. Chem. **1**. 248 (1902). 2) Z. angew. Chem. **16**. 55—56.
3) Z. physik. Chem. **46**. (Jubelband) 1—12.

Die Lsl. des AgCNS ergab sich aus Messungen über die Komplexbildung mit NH_3 zu $1,25 \cdot 10^{-6}$, während Küster und Thiel[1] durch Potentialmessungen $1,1 \cdot 10^{-6}$ fanden. Ag_2O fand sich aus Messungen der Komplexbildung mit NH_3 zu $1,8 \cdot 10^{-4}$. Für $AgBO_2$ läßt sich die Lsl. sicherer aus der Hydrolyse dieses Salzes berechnen. Aus der Diss-konst. der HBO_2 ($k_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$ nach Walker[2]), derjenigen des H_2O ($k_w = 1,2 \cdot 10^{-14}$) und dem oben gemessenen Lsl-produkt des AgOH ($L_o = 3,2 \cdot 10^{-8}$) ergibt sich das Lsl-produkt der $AgBO_2$ ($L_b = 2,9 \cdot 10^{-4}$). Ferner ist

$$HBO_2 = \frac{L_b \cdot k_w}{L_o \cdot k_b},$$

d. h. die Konz. der hydrolytisch abgespaltenen HBO_2 ist konst., wenn Ag_2O und $AgBO_2$ gemeinsam als Bodenkörper vorhanden sind. Übrigens ergibt sich die Forderung der Konst. auch aus der Phasenregel, denn das System ist aus den drei Substanzen Ag_2O, HBO_2, H_2O aufgebaut, und besitzt vier Phasen. Das Gleichgewicht ließ sich von zwei Seiten erreichen (Schütteln von $AgBO_2$ mit Wasser und von Ag_2O mit HBO_2). Es ergab sich $HBO_2 = 0,063$ Mol/Liter. In einer Boraxlsg., die HBO_2 in einer größeren als 0,063 n. Konz. enthält, kann also Ag_2O nicht beständig sein. Die EMK obiger Kette ist also durch das Gleichgewicht $Ag^{\cdot} — BO_2'$ bestimmt. Genaue Bestimmung der BO_2'-Konz. ist noch nicht gelungen, da erhebliche Bildung von Polyborationen vorhanden ist, die erst genauer untersucht werden muß. Annähernd ist aber in der Lsg. der oben gemessenen Kette $Ag^{\cdot} = 3,6 \cdot 10^{-3}$, woraus sich nach der Nernstschen Formel die EMK derselben zu $+0,378$ berechnen würde, in Anbetracht der vernachlässigten Diffusionskette genügend übereinstimmend mit dem gefundenen Werte. Wir stellen die Tabelle über die Lsll. auf Seite 248 zusammen.

A. Thiel, Die Löslichkeit homogener Mischungen und die gemischten Depolarisatoren[3]. Die Lsl. von festen homogenen Gemischen aus Salzen, die ein gemeinsames Ion besitzen, ist, wie schon der Nernstsche Satz von der gegenseitigen Lsl-beeinflussung sagt, nicht gleich der Summe der Lsll. der einzelnen Komponenten. Außer dieser gegenseitigen Beeinflussung spielt aber bei der Lsl. solcher Gemische auch der jeweilige Zustand des festen Gemisches eine Rolle. Aus der Lsl. von Gemischen kann man über denselben Schlüsse ziehen. Die Lsl. läßt sich in vielen Fällen sehr gut durch EMK-Messungen feststellen. Einige Fälle über die Lsl. von Ge-

1) Z. anorgan. Chem. **33**. 130 (1903).
2) J. Chem. Soc. **77**. 5; Z. physik. Chem. **32**. 137 (1900); Jahrb. **6**. 99.
3) Z. physik. Chem. **43**. 641—671.

Löslichkeit schwerlöslicher Ag-Salze.

Silbersalz	Temp. Grad	Löslichkeit g-Atome Ag/Liter	Beobachter	Bemerkungen[1]
-chloracetat	17	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	Arrhenius (1)	*t*
-borat . . .	25	ca. $6 \cdot 10^{-2}$	Abegg u. Cox	*hy*
-acetat. . .	18,6	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	Arrhenius (1)	*t*
-propionat .	18	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	"	*t*
-sulfat . . .	18	$2{,}33 \cdot 10^{-2}$	Whright u. Thompson (2)	*t*
"	25	$2{,}57 \cdot 10^{-2}$	Drucker (3)	*t*
-butyrat . .	18	$2{,}23 \cdot 10^{-2}$	Arrhenius (1)	*t*
-valerat . .	18	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	"	*t*
-bromat . .	24,5	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$	Noyes (4)	*t*
-benzoat. .	14,5	$7{,}7 \cdot 10^{-3}$	Holleman (6)	*i x*
-salicylat .	15	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	"	*i x*
-jodat . . .	25	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	Noyes u. Kohr (5)	*t*
-chromat .	18	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	Kohlrausch u. Rose (7)	*i x*
"	25	ca. $1{,}2 \cdot 10^{-4}$	Abegg u. Cox	*i* EMK
-karbonat .	25	ca. $1{,}2 \cdot 10^{-4}$	" "	*i* EMK
-oxyd . . .	25	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	" "	*i* NH_3
"	25	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	Noyes u. Kohr (5)	*i*
"	25	$2{,}16 \cdot 10^{-4}$	" "	*t*
"	25	ca. $7 \cdot 10^{-4}$	Abegg u. Cox	*i* EMK
-chlorid . .	13,8	$0{,}97 \cdot 10^{-5}$	Holleman (6)	*i x*
"	18	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$	Kohlrausch u. Rose (7)	*i x*
"	25	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	" "	*i x*
"	25	$1{,}64 \cdot 10^{-5}$	Holleman (6)	*i x*
"	25	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	Goodwin (8)	*i* EMK
"	25	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	Thiel (9)	*i* EMK
-rhodanid .	25	$1{,}08 \cdot 10^{-6}$	Küster u. Thiel (10)	*i* EMK
"	25	$1{,}25 \cdot 10^{-6}$	Abegg u. Cox	*i* NH_3
-bromid . .	21,1	$5{,}7 \cdot 10^{-7}$	Kohlrausch u. Dolezalek (11)	*i x*
"	25	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$	" " umger. (12)	*i x*
"	25	$7{,}15 \cdot 10^{-7}$	Bodländer u. Fittig (12)	*i* NH_3
"	25	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$	Goodwin (8)	*i* EMK
"	25	$8{,}1 \cdot 10^{-7}$	Thiel (9)	*i* EMK
-cyanid . .	17,5	$3{,}17 \cdot 10^{-7}$	Morgan (13)	*i* EMK
-jodid . . .	13	$0{,}57 \cdot 10^{-8}$	Danneel (14)	*i*
"	21	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	" umger. (11)	*i*
"	20,8	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	Kohlrausch u. Dolezalek (11)	*i x*
"	25	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$	Thiel (9)	*i* EMK
"	25	$0{,}97 \cdot 10^{-8}$	Goodwin (8)	*i* EMK
-sulfid . . .	ca. 18	ca. $4 \cdot 10^{-11}$	Bernfeld (15)	*i* EMK

1) *t* = Gesamtlsl.; *i* = Ionenlsl.; NH_3 = bestimmt aus der Lsl. in NH_3 (nach Bodländer u. Fittig); EMK = aus Potentialmessung berechnet nach der Nernstschen Formel; *x* = aus der Leitf. bestimmt; *hy* = aus der Hydrolysenkonst. — Literatur zur Tabelle der Silbersalzlöslichkeiten: (1) Arrhenius, Z.

mischen hat Vf. schon früher[1] mitgeteilt. In vorliegender Arbeit spricht er nun alle möglichen Fälle systematisch durch und führt Beispiele dazu aus der Literatur an. 1. Absolute Isomorphie; die Lsl-kurve, die die Zus. der Mischung als Abszisse, die Lsl. als Ordinate hat, ist die gerade Verb-linie zwischen den Lsl-punkten der Komponenten. 2. Vollkommene Mischbarkeit; die Lsl-kurve ist nicht geradlinig, bleibt aber zwischen der Lsl. der Komponenten; Beispiel: AgCl-AgBr, $KMnO_4$-$RbMnO_4$, $KMnO_4$-$KClO_4$. 3 und 4. Vollkommene Mischbarkeit; Lsl-kurve zeigt ein Maximum resp. Minimum; Beispiele: Ba-Pb-Formiate, β-Naphtol-Naphtalin. 5 und 6. Die Mischbarkeit ist begrenzt. Entweder liegt die Lsl. der Mischungen zwischen denen der Komponenten, oder die Lsl. der gesättigten Mischung ist größer als die der reinen Stoffe. Beispiele: AgBr-AgJ, $KClO_3$-$TlClO_3$, KBr-NH_4Br, KNO_3-$ClNO_3$. Eine Kombination von Fall 3 und 6 zeigt das Gemisch KBr-KCl; mit wachsendem KCl-Gehalt steigt die Lsl., wird konst., steigt wieder, durchläuft ein Maximum. 7. Isodimorphie bei vollkommener Mischbarkeit der stabilen Modifikation des einen mit der labilen Modifikation des anderen Stoffes. 8—12. Isodimorphie. Der Unterschied zwischen den vier Fällen liegt in der versch. Mischbarkeit, ähnlich wie derjenige der Fälle 2—6. 13. Grenzfall der festen Lsg. Der Verlauf der Lsl-kurve bei höheren Tempp. ist nicht abzusehen. 14. Grenzfall vollkommener Unmischbarkeit.

Affinitätskonstanten von Basen und Säuren.

James Walker arbeitete eine polarimetrische Methode zur Bestimmung der Avidität aus[2]. Man kann die Avidität von Säuren durch optische Methoden vergleichen, wenn man eine optisch aktive (drehende) Säure von bekannter Diss-konst., deren optische Aktivität versch. ist von derjenigen ihrer Salze, mit der zu untersuchenden Säure mischt, ungenügende Mengen Alkali hinzufügt

physik. Chem. **11**. 396 (1893). — (2) Whright u. Thompson, Phil. Mag. (5) **17**. 288; **19**. 1. — (3) Drucker, Z. anorgan. Chem. **28**. 362 (1901). — (4) Noyes, Z. physik. Chem. **6**. 246 (1890). — (5) Noyes u. Kohr, ib. **42**. 341 (1903). — (6) Holleman, ib. **12**. 125 (1893). — (7) Kohlrausch u. Rose, ib. **12**. 241 (1893). — (8) Goodwin, ib. **13**. 645 (1894). — (9) Thiel, Z. anorgan. Chem. **24**. 57 (1900). — (10) Küster u. Thiel, ib. **33**. 139 (1903). — (11) Kohlrausch u. Dolezalek, Berl. Akad. Ber. **1901**. 101. — (12) Bodländer u. Fittig, Z. physik. Chem. **39**. 605 (1902). — (13) Morgan, ib. **17**. 533 (1895). — (14) Danneel, ib. **33**. 415 (1900). — (15) Bernfeld, ib. **25**. 72 (1898).

1) Jahrb. **7**. 201.

2) Z. physik. Chem. **46**, 30—36.

und an dem Rückgang der Drehung berechnet, wieviel Alkali mit der aktiven, wieviel mit der anderen Säure sich verbunden hat, d. h. den Verteilungskoeffizienten des Alkalis zwischen den beiden Säuren. Vf. fand z. B., daß NaOH sich zwischen Links-Mandelsäure und Essigsäure im Verhältnis 0,206 : 1 verteilt, während das Verhältnis sich aus den Diss-konstt. nach dem Verteilungssatz, daß das Verteilungsverhältnis der Wurzel aus dem Verhältnis der Diss-konst. 0,0018 und 0,0419 proportional ist, zu 0,207 : 1 berechnet. Zwischen Mandelsäure und Malonsäure beträgt das optisch gefundene Verhältnis 0,531:1, das aus den Diss-konstt. berechnete 0,515 : 1. Die am leichtesten zugängliche optisch aktive Säure ist die Weinsäure, doch ist hier die Diss. für das zweite H nicht mehr zu vernachlässigen, was die Rechnung kompliziert. Doch kann man auch hier die Verteilung berechnen, wenn man die Diss-konstt. beider Karboxylgruppen kennt. Versuche gaben hier ebenfalls Übereinstimmung, wenn auch nicht so gute, zwischen dem gefundenen und dem aus den Konstt. berechneten Verteilungsverhältnis. Schließlich gelang es dem Vf. noch, das Ostwaldsche Gesetz, nach dem das zweite H-Atom sich um so schwieriger abspaltet, je näher im Molekül sich die beiden Karboxylgruppen liegen, an der Malonsäure und Weinsäure zu erweisen.

Heyward Scudder kommt bei der Prüfung über die Zuverlässigkeit der Dissoziationskonstante (K) als ein Maß zur Bestimmung der Identität und Reinheit organischer Verbindungen[1] auf Grund sehr vieler Beispiele zu dem Resultat, daß diese Zuverlässigkeit eine durchaus trügerische ist. K kann zwar neben anderen als Reagenz auf die Reinheit der Stoffe dienen, ist aber durchaus kein sicheres Mittel zur Identifizierung. Vf. kommt zu der Ansicht, daß man sich überhaupt freuen kann, wenn die von versch. Forschern gefundenen K-Werte auf 10 % übereinstimmen. Die Gründe, die er hierfür anführt, sind folgende: 1. Der Wert von μ_∞ ist unsicher, weil man zu seiner Berechnung die Bew. des H-Ions gebraucht und diese außerordentlich versch. angegeben ist. Die in der Literatur bekannt gewordenen Werte schwanken zwischen 325 und 365, was die K-Werte um 10 % ändert. 2. K ist oft ganz erheblich abhängig von der Temp., so hat sie für o-Toluinsäure

bei den Tempp. t =	25°	40°	50°	90°
die Werte . . K =	0,0132	0,0117	0,0104	0,00656

Ebenso ändern die Violursäure und die Lävulinsäure ihre Konst. stark mit der Temp. 3. Eine große Reihe von Säuren zersetzen sich

1) J. physik. Chem. 7. 269—299.

mit der Zeit unter dem Einfluß des platinierten Platins. Hierher gehören z. B. die Oxime der Ketosäuren. 4. Häufig findet man die Umwandlung von Isomeren ineinander während der Messung. Beispiel dafür ist die Phenyloximinopropionsäure und die Phenyloximinoessigsäure. 5. Säuren von großem Diss-grad gehorchen bekanntlich nicht der Ostwaldschen Formel, man kann da also auch keine K-Werte gewinnen. Bei Säuren mit einem kleinen Diss-grad sind die Messungen zu ungenau. Man hat wohl angenommen, daß diese großen gefundenen Unterschiede auf eine starke Verunreinigung zurückzuführen seien, Vf. ist aber der Ansicht, daß dies der Grund nicht sein kann, denn es gäbe auch reine Säuren, die sehr versch. Werte zeigen. Nach den neusten Untersuchungen von Walden wird vielleicht Vf. seine Ansicht etwas ändern, denn Walden hat gezeigt, daß der konst. Siedepunkt absolut kein zuverlässiges Reagenz für die Reinheit ist, sondern daß die Leitf. ganz bedeutend zuverlässiger ist. Vf. zählt noch einige Säuren auf, wo K mit der Verd. wächst, z. B. Aminobenzoesäure, Nitrobenzoesäure, Oxybenzoesäure usw. In anderen Fällen nimmt K mit der Verd. ab, z. B. Bernsteinsäure, Asparaginsäure, Diaminobenzoesäure usw. Auch ändern sich in homologen Reihen die K-Werte nicht so regelmäßig, wie man es annehmen sollte, und schließlich gilt auch nicht überall das Gesetz von Ostwald, nach welchem der Eintritt eines Radikals in versch. Säuren dieselbe Änderung der Konstt. hervorruft. Die Arbeit enthält die Zusammenstellung einer großen Reihe von Zahlen solcher Stoffe, für die eine Nachprüfung der Konstt. vor allen Dingen wünschenswert wäre.

James Walker und John K. Wood bestimmten die Diss-konst. des Harnstoffs bei 25° mit Hilfe der Hydrolyse von salzsaurem Harnstoff[1] zu $1{,}5 \cdot 10^{-14}$. Die Bestimmung erfolgte durch Messung der Inversionsgschw. von Rohrzucker und der Verseifungsgschw. von Methylacetat in Ggw. von salzsaurem Harnstoff. Durch Vergleich mit Lsgg. von Salzsäure und Chlornatrium wurden die Fehler eliminiert, die auf Unvollständigkeit der Diss. beruhen. Die Temp. zwischen 25° und 40° hat keinen Einfluß auf die Hydrolyse; mit der Verd. ändert sie sich der Theorie entsprechend.

Ebenfalls durch Messung der Hydrolyse von Salzen bestimmt John K. Wood die Affinität einiger schwacher Basen[2]. Folgende Tabelle enthält die proz. Hydrolyse und die K-Werte bei 42°:

---

1) J. Chem. Soc. **83**. 484—491; Proc. Chem. Soc. **19**. 67.

2) Ib. **83**. 568—578; ib. **19**. 67—68.

Base	% Hydrolyse in 0,1 n-Lsg.	K bei 42°	Base	% Hydrolyse in 0,1 n-Lsg.	K bei 42°
Kreatinin	8,9	3,57 · 10^{-11}	6-Aminokaffeïn	55,0	0,047 · 10^{-11}
Acetoguanamin .	9,8	2,96 · 10^{-11}	Theobromin . . .	73,0	0,016 · 10^{-11}
Semicarbazid . .	10,4	2,61 · 10^{-11}	Dimethylpyron .	85,0	0,0065 · 10^{-11}
Glycocyamin . .	11,0	2,32 · 10^{-11}	Xanthin	88,5	0,0046 · 10^{-11}
Kreatin	12,3	1,81 · 10^{-11}	Acetanilid	88,9	0,44 · 10^{-13}
Guanin	17,9	0,807 · 10^{-11}	Kaffeïn	89,7	0,40 · 10^{-13}
Acetonsemicarbazon	26,9	0,318 · 10^{-11}	Harnstoff	90,4	0,37 · 10^{-13}
Acetoxim	34,3	0,175 · 10^{-11}	Acetamid	91,3	0,33 · 10^{-13}
			Nitroguanidin . .	94,0	0,21 · 10^{-13}

Nach der Konstitution sollte man schließen, daß die Reihenfolge der Basizität sein müßte: Guanin, 6-Aminokaffeïn, Kaffeïn, Theobromin und Xanthin; Kaffeïn besitzt aber die geringste Basizität. Biuret hat gar keine basischen Eigenschaften.

W. A. Bone und C. H. G. Sprankling, Dissoziationskonstanten von Trimethylencarbonsäuren[1]. Vff. erhielten folgende Zahlen:

Trimethylencarbonsäure . . . . . . $K_{25°} = 0,00171$
Trimethylen -1,1-dicarbonsäure . . . . $K_{25°} = 2,08$
cis-Trimethylen -1,2-dicarbonsäure . . $K_{25°} = 0,042$
trans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure . . $K_{25°} = 0,0215$

Die gesättigten Säuren haben eine kleinere Konst. als die mit dem Trimethylenring versehenen.

M. Delépine, Basizität der α-Aminonitrile[2]. Die Basizität von Methylamin und Äthylamin wird durch Substitution des H mittels CN verringert, dadurch ist die Basizität der Aminonitrile größer als die der aromatischen Amine und Chinoline. Vf. hat dieses Resultat durch Bestimmung der Neutralisationswärme gefunden.

Harry Medforth Dawson, Die relativen Affinitäten mehrbasischer Säuren[3]. Vf. hat für Wein-, Äpfel-, Bernstein- und Zitronensäure aus den in der Literatur vorliegenden Leitfmessungen die Diss. α_1 des ersten H-Atoms in einer 0,25 n. Lsg. berechnet und für die gleiche Konz. die Diss. α_2 des zweiten H-Atoms der sauren Salze. Die erstere Diss. ist ca. 100mal so groß als die

1) Proc. Chem. Soc. **19**. 247; Chem. Centr. **1904**. I, 162; J. Chem. Soc. London **83**. 1378—1380.
2) Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1196—1198; Chem. Centr. **1904**. I, 353.
3) J. Chem. Soc. London **83**. 725—728.

zweite. Da bei den Säuren H-Ionen vorhanden sind, die aus der ersten Diss. stammen, so ist bei ihnen die Diss. des zweiten H-Atoms noch kleiner als bei den sauren Salzen, so daß man sie vernachlässigen kann, d. h. die Säuren sind praktisch einbasisch. Anders dagegen ist es bekanntlich bei den starken Säuren, z. B. H_2SO_4. Folgendes sind die Zahlen für α_1 und α_2:

	Weinsäure	Äpfelsäure	Bernsteinsäure	Zitronensäure
α_1	0,0623	0,0397	0,0163	0,0573
α_2	0,00087	0,00022	0,0000	0,00060

D. Vorländer, E. Mumme, P. Groebel und K. Tubandt, Die sauren Eigenschaften des Malonsäure-Esters[1]. Vff. fanden durch versch., z. T. neue Methoden, daß der Malonsäure-Ester eine echte, wenn auch sehr schwache Säure ist, entsprechend der Formel

$$H^{\cdot} + {}'CH \less \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}$$

Es wurden Mol-Gewichtsbestimmungen, Leitf-messungen, Inversions-gschw-messungen des Links-Menthons und Vergleiche des Esters mit anderen schwachen Säuren angestellt.

H. Goldschmidt und V. Scholz, Über Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgröße des Malonsäurediäthylesters[2]. Vff. finden aus Messungen der Verseifungsgschw., daß die von Vorländer aus Leitf-messungen gefundene Diss-konst. 10^{-8} jedenfalls viel zu hoch ist; die Konst. ist nicht viel versch. von der des H_2O.

E. J. Constam und John White, Physiko-Chemische Messungen in der Pyridin-Reihe[3]. Vff. untersuchten die Verbrennungswärme und Diss-konst. Sie bestimmten die Leitf. von Pikrinsäure, Na-Pikrat, Pyridin-Pikrat, Pikolin-Pikrat (α, β und γ). Folgende Tabelle enthält die Wanderungsgschww. der Kationen l', die Leitff. der Basen bei unendlicher Verd. Λ_∞ und die Diss-konstt. K, welch letztere von der Größenordnung derjenigen des p-Toluidin sind.

	l'	Λ_∞	K
Pyridin C_6H_5NHOH . . .	46,4	236,1	$3{,}0 \cdot 10^{-9}$
α-Pikolin C_6H_7NHOH . .	40,8	224,5	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$
β-Pikolin C_6H_7NHOH . .	42,8	226,5	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
γ-Pikolin C_6H_7NHOH . .	40,3	224,0	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$

1) Ber. chem. Ges. 268—281.
2) Ib. 36. 1333—1341.
3) Am. chem. J. 29. 1—44.

A. Colson, Die Verdrängung der Schwefelsäure in den Alkalibisulfaten durch Wasser[1]. Vf. hat bei vielen Lsgg. diejenige Temp. bestimmt, bei der die Verd. mit keiner Wärmetönung verbunden ist. Er nennt diesen Punkt den toten Punkt der Verd. Der tote Punkt einer Lsg. von 142 g Na_2SO_4 in 1 l 98proz. H_2SO_4 liegt bei etwa 16,5°. Verd. man mit dem gleichen Vol. Wasser, so sinkt der Punkt auf 8°. Eine zweite Lsg. von 1 Teil $KHSO_4$ mit 4 Teilen Wasser hat den toten Punkt bei 14°, der bei der Verd. mit dem gleichen Vol. Wasser auf — 2° sinkt. Vf. glaubt, daß Zers. nach der Gleichung $2\,NaHSO_4 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4$ stattfindet. Bestätigt wird diese Anschauung dadurch, daß aus einer Bisulfatlsg. beim Abkühlen sich neutrales Salz niederschlägt, und daß der Niederschlag mit dem Sinken der Temp. größer wird. Vf. glaubt an die Möglichkeit, auf diese Weise mit Hilfe von Wasser die Säure aus den Sulfaten gewinnen und für industrielle Zwecke nutzbar machen zu können.

Ivar Inel Moltkehausen, Ein Experiment über die elektrolytsche Bestimmung der Basizität von Säuren[2]. Vf. hat die Leitf. von Glatzels und Fleitmanns Ammoniumdimetaphosphat gemessen, dessen Existenz Warschauer durch Leitf-messungen als zweifelhaft dargetan hat. Vf. findet in der Lsg. ein NH_4-Salz der Dimetaphosphorsäure. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Zustand in Lösung.

Dissoziation. — Einen interessanten Versuch, die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte mit Hilfe der Isohydrie zu bestimmen, macht G. Kümmel[3]; er stellt sich das Problem, die Ionenkonzz. von Salzen zu bestimmen, die aus einer zweiwertigen Basis und einer einwertigen Säure zusammengesetzt sind. $MgCl_2$ ist zweifellos diss. nach den beiden Formeln:

$$\text{I. } MgCl_2 = MgCl^{\cdot} + Cl' \qquad \text{II. } MgCl^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + Cl'.$$

In einer ziemlich konz. Lsg. sind jedenfalls alle drei Ionen vorhanden. Nun kann man die Konz. der Cl-Ionen auf folgende Weise bestimmen: Setzt man zu der Lsg. eine Lsg. eines Alkalisalzes mit gleichem Anion, so wird im allgemeinen die Diss. der $MgCl_2$ gestört werden. Hat das hinzugesetzte Salz aber dieselbe Cl'-Konz., so findet keine Diss-änderung statt, sondern die Leitf. der Mischung ist das Mittel aus den beiden Leitff. der zusammengegossenen Lsgg. Durch Probieren kann man auf diese Weise eine Alkalichloridlsg. finden.

1) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 643—649; Jahresber. d. Chem. **1903**.
2) Electroch. Ind. **1**. 484.
3) Z. Elektroch. **9**. 975—977.

die in bezug auf Cl'-Ionen mit der $MgCl_2$-Lsg. isohydrisch ist[1]. So erfährt man die Konz. der Cl'-Ionen, aber weiß noch nichts über diejenige der MgCl˙-Ionen. Da aber die Leitf. dieser Ionen nicht negativ sein kann, so läßt sich aus der Leitf. der gemischten Lsgg. das Minimum der Konz. der MgCl˙-Ionen ermitteln. Das Maximum der MgCl˙-Konz. ergibt sich neben der gefundenen Cl'-Konz. durch die Annahme, daß die Lsg. keine Mg˙˙-Ionen, sondern nur MgCl˙-Kationen enthält. Auf diese Weise läßt sich der Wert für die proz. MgCl˙-Konz. einengen, und man bekommt folgende Tabelle für dieselbe:

$V =$	0,5	0,668	1	2	10	20
Minimum . . .	0,68	0,38	0,17	0,044	0	0
Maximum . . .	1,133	0,649	0,288	0,073	0	0

Unter Zugrundelegung dieser Zahlen bekommt man ferner das Resultat, daß die Bew. des MgCl˙-Ions zwischen 0 und 23 liegt. Um nun die Konz. der MgCl˙-Ionen noch weiter einzuengen, kann man die Überführungszahlen zu Hilfe nehmen. Zwar sind die vorhandenen Zahlen nicht ganz einwandsfrei, aber es zeigt sich doch, daß die MgCl˙-Konz. dem Minimum näher liegt als dem Maximum. Man kann ziemlich sicher sagen, daß die MgCl˙-Ionen ungefähr folgende Konzz. haben.

$V =$	0,5	0,668	1	2	10	20
$c_{MgCl^{\cdot}}$ . . .	0,8	0,45	0,2	0,05	0	0

Jedenfalls geht daraus hervor, daß schon von einer 0,1 n. Lsg. ab keine MgCl˙-Ionen mehr vorhanden sind.

Bekanntlich gilt das Ostwaldsche Gesetz für starke Elektrolyte nicht, wenn man die aus den Leitff. gefundenen Diss-grade zur Rechnung verwendet. In diese gehen aber die Veränderlichkeiten der Ionenbeww. mit der Konz. ein. V. Rothmund und K. Drucker benutzten in einer Arbeit Über die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure[2] zur Ermittelung des Diss-grades eine andere Methode. Schüttelt man einen Elektrolyten mit zwei sich nicht mischenden Lsg-mitteln, von denen das eine keine meßbare diss. Kraft hat, z. B. zwischen Wasser und Benzol, so verteilt sich zwischen beiden nur der undiss. Teil, und man kann aus der Abhängigkeit

1) Auf ähnliche Weise müßte man die wahre H˙-Konz. einer Säure, die dem Ostwaldschen Gesetz nicht gehorcht, durch Vergleich mit einer solchen, die ihm gehorcht und dessen H˙-Konz. man kennt, ermitteln, und daraus vielleicht die Ursache der Abweichung der ersteren vom Massenwirkungsgesetz finden können.

2) Z. physik. Chem. 46. 827—852.

des Verteilungsgrades von der Konz. der wäss. Lsg. die Abhängigkeit des Diss-grades im Wasser von der Konz. ermitteln. Die Versuche der Verff. mit Pikrinsäure führten zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die Diss. derselben dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. Nennt man C die Gleichgewichtskonz. im Wasser (ein' Mol. pro l) und Z diejenige in Benzol, so ist die Kurve, deren Abzisse $\log C$ und deren Ordinate $\frac{C}{Z}$ ist, im Gegensatz zu den Messungen von Kuriloff eine Gerade. Um die gewonnenen Zahlen zur Berechnung zu benutzen, muß man die Voraussetzung machen, daß die Pikrinsäure in Benzol normales Molekulargewicht hat. Das ist von einer großen Reihe von Forschern bereits für versch. nichtwäss. Lsg-mittel festgestellt worden, und wurde auch von Vff. durch Gefrierpunktsbestimmungen gefunden. Die Erniedrigungskonst. für ein Mol. in 1000 g Benzol ergibt sich zu 5,13. Die hieraus berechneten Erniedrigungen und die gefundenen sind in guter Übereinstimmung. Aus den sehr zahlreichen Verteilungsversuchen gelangt man nach der Methode der kleinsten Quadrate zu der mittleren Verteilungskonst. 0,0281 bei 18°. Die Diss-konst., die sich daraus berechnet, zeigt keinerlei Gang und in Anbetracht der möglichen Versuchsfehler eine sehr gute Konstanz; innerhalb des der Untersuchung unterworfenen Gebietes von 0,02—0,03 ist $k = 0{,}164$. Berechnet man umgekehrt mit Hilfe dieser Zahl die Konzz. in Wasser und vergleicht die Zahlen mit den gefundenen, so ergibt sich nirgends mehr als 1 % Abweichung; meist liegt dieselbe unter ½ %. Die Pikrinsäure gehorcht also in diesem Gebiet dem Ostwaldschen Gesetz. Weiter wurden Gefrierpunktsmessungen der Pikrinsäure in Wasser neu gemacht und daraus die Ionenkonz. berechnet. Doch zeigt die daraus zu errechnende Diss-konst. verhältnismäßig große Schwankungen. Bessere Resultate ergeben die Leitf-messungen. Vff. erhielten bei 25° folgende Zahlen:

Pikrinsäure .	$v =$ 32	64	128	256	512	1024	2048
	$\lambda =$ 340,1	350,1	354,1	362,9	366,9	370,4	374,6?
Natriumpikrat	$\lambda =$ 72,8	76,0	78,0	79,7	81,3	82,6	

Die Zahlen weichen von den Ostwaldschen Zahlen etwas ab. Bei der Berechnung des Diss-grades wurden für λ_∞ die Zahlen 382, 387 und 400 eingesetzt, entsprechend der Bew. des $H^{\cdot}$, die nach Ostwald 347, nach Kohlrausch 352 und nach Noyes und Sammet 365 ist. Keine dieser Zahlen ergab aber Werte für die Diss-grade α, mit denen sich eine auch nur annähernd konst. Diss-konst. berechnen ließ, und zwar stimmen die Diss-grade um so schlechter mit den

aus den Verteilungsversuchen berechneten überein, je größer der benutzte Endwert λ_∞ ist. Man wird also für $\lambda_{\infty H^\cdot}$ eine noch kleinere Zahl als 347 wählen müssen. Dadurch würde sich der Absolutwert der von Ostwald für andere schwache Elektrolyte berechneten Konstt. etwas verändern, nicht aber die Konstanz derselben beeinflußt werden. Wenn man die aus den Verteilungsversuchen berechneten Werte für α mit den betreffenden Leitff. kombiniert, so gelangt man für λ_∞ zu 372,3, woraus folgt, daß die Bew. des H$^\cdot$-Ions = 372,3 — 34,7 = 338 wäre. Folgende Tabelle enthält die k-Werte für Jodsäure, und zwar k_1 berechnet mit den Zahlen $\lambda_\infty = 338 + 39{,}6 = 378$ und k_2 mit dem Wert $\lambda_\infty = 352 + 39{,}6 = 392$.

v =	2	4	8	16	32	64	128	256
α_1 =	0,510	0,606	0,709	0,796	0,865	0,924	0,964	0,981
k_1 =	0,266	0,234	0,216	**0,194**	**0,173**	**0,175**	**0,201**	**0,197**
α_2 =	0,492	0,585	0,684	0,767	0,835	0,890	0,929	0,946
k_2 =	0,239	0,207	0,185	0,155	0,132	0,112	0,095	0,065

Man sieht, daß k_1 zwischen $v = 16$ und 256 konst. ist. Für Phosphorsäure ergibt sich k_1 zu 0,0090 zwischen $v = 32$ und 1024 sehr gut konst. Für λ_∞ wurde 375 angesetzt. Bei Jodsäure ist $k_1 = 0{,}0230$ für $\lambda_\infty = 396$. Die Konstanz ist sehr gut zwischen $v = 8$ und 128. Für Bromsäure ergibt sich mit der Zahl 338 für die Bew. des H$^\cdot$-Ions ebenfalls eine bessere Konstanz als mit den alten Zahlen.

Meyer Wildermann veröffentlicht eine sorgfältige Untersuchung über den Einfluß von Nicht-Elektrolyten und Elektrolyten auf den Dissoziationsgrad[1]. Für solche Beobachtungen muß man Elektrolyte wählen von nicht zu geringer Diss., die sich bei der Verd. sehr ändert. Geeignet sind Dichloressig- und o-Nitrobenzoësäure. Zunächst wurden die Gefrierpunktserniedrigungen von Lsgg. dieser Säuren bei versch. Konzz. gemessen. Die Konz. wurde nach der Menge des abgeschiedenen Eises korrigiert, der Atmosphärendruck berücksichtigt, überhaupt mit größter Vorsicht gearbeitet. Für beide Säuren ergab sich gute Übereinstimmung der mit der Gefriermethode gemessenen und der aus den Leitff. berechneten Diss-grade. Beide Säuren gehorchen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Dann wurde Glyzerin hinzugefügt, und es ergab sich, daß dasselbe auf den Diss-grad der Säuren keinen Einfluß ausübt; diese Beobachtung schließt ferner das Ergebnis ein, daß die molare Erniedrigung durch Glyzerin in verd. Lsgg. eine Konst. ist und durch den Elektrolyt nicht beeinflußt wird. Dasselbe ergab sich für Hinzu-

1) Z. physik. Chem. **46**. 43—63.

fügung von Glyzerin zu HNO_3 und HCl. — Bekanntlich aber wird der Diss-grad durch Hinzufügung eines anderen, gleichionigen Salzes in einem berechenbaren Maße erniedrigt. Die Übereinstimmung der Berechnung mit der Beobachtung ist durch Leitf-messungen bereits erlangt, aber diese Bestätigung wird durch Änderungen, die Reibung und Ionenbeww. erleiden könnten, weniger beweisend, als es die Bestätigung durch Gefrierpunktsmessungen sein würde. Vf. bestimmte deshalb den Einfluß von HNO_3 und HCl auf den Diss-grad von Dichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure, und fand, daß der Befund mit einer Formel, die er aufstellte, vollkommen übereinstimmend ist.

H. Ley und K. Schäfer beginnen eine Serie von Untersuchungen über die Dissoziation von Schwermetallsalzen mit einer Arbeit Über Quecksilberstickstoffsalze[1]. Die Diss. eines Salzes hängt vorzugsweise von der Elektroaffinität zwischen Stoff und elektrischer Ladung ab, zugleich aber auch von der Arbeit, die für die vorhergehende Trennung der Ionogene nötig ist, die je nach der Natur der Komponenten eine versch. sein wird. Erst wenn man über den Betrag dieser Arbeit orientiert ist, ist, wie Abegg und Bodländer bereits betonten, an eine quantitative Bestätigung der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie zu denken. Man kann also zwar meist aus den Diss-graden von Säuren auf diejenige von Salzen dieser Säuren schließen, aber nicht immer. Z. B. ist die Diss. der Merkurisalze vielfach eine andere, als man sie in Anbetracht der Diss. der betr. Säuren erwarten sollte, und die Diss. der Merkurisalze von nahe gleichstarken Säuren ist oft sehr versch., z. B. zwischen Quecksilberhalogen- und Quecksilbersauerstoffsalzen; auffällig ist die geringe Ionenkonz. bei manchen Quecksilberstickstoffsalzen, wie Merkuriamiden und -imiden. Die hier vorliegenden Verhältnisse quantitativ zu verfolgen, ist Zweck dieser Arbeit. Sauerstoffsalze des $Hg^{\cdot\cdot}$ sind meist stark diss., geben leicht Umsetzungen zu wenig diss. Verbb. mit Kohlenwasserstoffen, fallen mit OH'- und J'-Ionen aus. Stickstoffverbb. des Hg, wie Amide und Imide sind sehr beständig, geben mit OH' und J' keine Fällung und widerstehen oft starken Säuren, wie den Halogenwasserstoffsäuren. Ferner wird wegen der geringen Diss. der Merkuristickstoffsalze das Gleichgewicht der Rk.: $Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}$, falls das Merkurisalz in der Form von z. B. $Hg(CN)_2$ oder $Hg(NHCOCH_3)_2$ vorhanden ist, zugunsten einer vollständigen Bildung von Merkurisalz verschoben, so daß aus Merkurosalz durch solche Radikale Hg ausgefällt wird.

1) Z. physik. Chem. 42. 690—704.

Zunächst wurde mit Hilfe von Leitf-messungen das Gleichgewicht zwischen starken Säuren und Amid-, resp. Imidverbb. des Hg gemessen. Es zeigte sich, daß die schwachen Säuren Imid und Amid (deren Anionen im folgenden durch Nh bezeichnet sind) oft die Salze starker Säuren, Cl, Br, J, NO_3 (bezeichnet durch X) weitgehend zerlegen, und zwar nach der Gleichung:

$$HgNh_2 + HX = HgXNh + HNh,$$

so daß also Salze der Form $Cl\text{-}Hg\text{-}NC_4O_2H_4$, nicht HgX_2, entstehen, wie die Konstanz der Gleichgewichtskonst. für obige Gleichung zeigt. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht. Ferner wurde der Einfluß der Konstitution der schwachen Säure auf den Zerlegungsgrad der anorganischen Merkurisalze studiert, und zwar stets durch Leitf-messungen. Die Leitff. der Mischungen von $HgCl_2 + NH_2COH$ ($\mu_{64} = 7{,}8$), $HgCl_2 + NH_2COCH_3$ ($\mu_{64} = 5{,}2$), $HgCl_2 + NH_2COC_2H_5$ ($\mu_{64} = 5{,}1$), $HgCl_2 + HN_2COC_3H_7$ ($\mu_{64} = 5{,}3$) sind wenig größer als die Summe der Leitff. des $HgCl_2$ und des Amides, es wird HCl also zwar durch das Amid ausgetrieben, aber nur in geringem Grade. Einführung von Cl oder einen Benzolkern sind von geringem Einfluß, da auch die Leitf. der Mischungen $HgCl_2 + CH_2ClCONH_2$ ($\mu_{128} = 8{,}8$) und $HgCl_2 + CH_3CONHC_7$ ($\mu_{64} = 3{,}3$) wenig größer ist, als sich aus der Summe der Einzelleitff. ergibt. Die Einführung von CN hat aber einen großen Einfluß, wahrscheinlich, weil Hg in die Kohlenstoffkette eintritt. Auch die Stoffe $HgCl_2$ + Harnstoff ($\mu_{64} = 5{,}3$), $HgCl_2$ + Urethan ($\mu_{64} = 5{,}2$), $HgCl_2$ + Biuret ($\mu_{64} = 5{,}8$) haben wenig Wirkung. Dem gegenüber haben die Imide eine starke Wirkung, indem die stark diss. HCl entsteht: $HgCl_2$ + Succiminid ($\mu_{128} = 50{,}7$), $HgCl_2$ + Kampfersäureimid ($\mu_{128} = 45{,}3$), so daß die Radikalaffinität bei den Quecksilbersäureimiden erheblich größer zu sein scheint, als bei den Quecksilbersäureamiden, wie denn auch Kieseritzky[1] aus Potentialmessungen fand, daß die Imide schwächer diss. sind als die Amide

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid {}^1/_{10}\,KCl \mid Hg\text{-Acetamid} \mid Hg = 0{,}229 \text{ Volt},$$
$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid {}^1/_{1^0}\,KCl \mid Hg\text{-Succinimid} \mid Hg = 0{,}075 \quad "$$

Vielleicht hat die Anhäufung der Doppelbindungen in der Nähe des Hg den Einfluß, daß sie die Radikalaffinität erhöhen:

Imid	Amid
C — N — Hg — N — C (mit C=O an beiden C)	O=C, O=C > N — Hg — N < C=O, C=O.

1) Z. physik. Chem. 28. 385 (1899); Jahrb. 6. 152.

Bei HgCN ist die Diss. besonders schwach, die Atomaffinität also besonders stark; infolgedessen wird die Leitf. von HCl durch HgCN-Zusatz sehr wenig geändert, z. B. von 369 auf 355; es tritt demgemäß auch nur ein sehr schwacher Blausäuregeruch auf; dadurch erklärt sich die Beobachtung von Thomsen, daß die Mischung von HCl mit HgCN keine Wärmetönung ergibt. HNO_3 vermag das HgCN nicht zu zerlegen (Leitf. der HNO_3 355,1, der Mischung 355,1). Quecksilbercyanid rangiert also nicht mit den Imidoverbb., wahrscheinlich liegt bei ihm keine Stickstoff-, sondern eine Kohlenstoffbindung des Hg vor, und eine Kohlenstoffbindung ist, wie chemische Beobachtungen wahrscheinlich machen, erheblich fester, als eine Stickstoffbindung.

Hydratation. — C. A. Lobry de Bruyn stellt sich die Frage: Befördern die Ionen das Lösungsmittel im Verlauf der Elektrolyse?[1] Wenn die Ionen in wäss. Lsg. Wasser addieren, so muß man auch annehmen, daß sie es in einer Lsg. von Alkohol + Wasser tun. Vf. bestimmte deshalb die Überführung von $AgNO_3$ in Alkohol-Wasser mit den üblichen Überführungsappp. Selbst bei bedeutender Stromstärke und längerer Versuchsdauer konnte keine Konz-änderung des Alkohols nachgewiesen werden. Will man nicht die Annahme machen, daß die Menge der mit den Ionen verbundenen Moleküle in einer solchen Beziehung zu den Ionenbeww. stehen, daß die Änderung der Zus. verhindert wird, so ist der wahrscheinliche Schluß zu ziehen, daß die Ionen überhaupt weder Wasser noch Alkohol addieren.

C. Marie und R. Marquis widerlegen in einer Veröffentlichung Über den Zustand des Natriumsulfats in Lösung[2] die Anschauung von Wyronboff[3], daß bei 32,38° das gelöste Na_2SO_4 aus dem Hydrat mit $10H_2O$ in das Hydrat mit $7H_2O$ übergeht, wie es bei den mit einer Lsg. in Berührung befindlichen Kristallen der Fall ist. Sie verfolgten die Lsl. des NaCl in einer Na_2SO_4-Lsg., die an derselben Stelle einen Sprung aufweisen müßte, weil durch die Abspaltung von H_2O die Menge des Lsg-mittels vermehrt wird. Die Messungen ergaben keine Andeutung einer solchen Unstetigkeit.

Trotz der nach den Untersuchungen von Roscoe längst bekannten Tatsache, daß die bei bestimmtem Druck und bestimmter Temp. unverändert destillierenden Säuren weder als chemische Verbb., noch als Hydrate anzusprechen sind, hat H. Erdmann neuerdings

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 430—433; Chem. Centr. **1904**. I, 243.
2) C. r. **136**. 684—685; Z. physik. Chem. **45**. 566—570.
3) Bull. soc. chim. **1901**. 107.

aus dieser Eigenschaft auf die Existenz der fünfbasischen Orthosalpetersäure $N(OH)_5$ geschlossen und außerdem noch eine drei-, vier- und achtbasische Salpetersäure beschrieben, auf deren Bestehen er daraus schloß, daß Säuren dieser Zus. angeblich homogen erstarrten. Die Angabe Erdmanns, nach der der Schmelzpunkt einer seiner „Verbb." durch Zusatz von Wasser erhöht, durch Zusatz von HNO_3 aber erniedrigt werde, ist theoretisch unmöglich. F. W. Küster und B. Kremann[1] (Beiträge zur Kenntnis der Salpetersäure) wiederholten die Verdampfungsversuche mit Säuren versch. Zus. Sowohl die Analysen des Destillates als auch des Rückstandes zeigten in guter Übereinstimmung, daß die „Erdmannsche Orthosäure" nicht unverändert destilliert, sondern sich konz., während eine etwa 66proz. Säure unter den von Erdmann angegebenen Bedingungen unverändert übergeht, eine konzentriertere Säure aber beim Verdampfen verd. wird. Durch Aufnahme der Schmelzkurve von Wasser-Salpetersäuregemischen zeigte sich, daß nur Hydrate der Salpetersäure mit 1 und 3 Mol Wasser existieren. Von besonderem Interesse ist die Abflachung der Maxima der Schmelzkurve, die ihren Grund in der teilweisen Diss. des betreffenden Hydrates hat.

V. H. Veley und J. J. Manley[2] haben Salpetersäure von 78—100% auf Dichte, Kontraktion, Brechungsindex und Leitfähigkeit untersucht. Bis zu 92% verhält sie sich normal, oberhalb 92% hört die Gleichförmigkeit der Änderung obiger Eigenschaften auf, und zwar liegt bei 96% ein ausgezeichneter Punkt. Nach den Anschauungen von Hartley entspricht dieser Punkt der Formel $3H_2N_2O_6H_3HO_4$ (= 95,9% HNO_3). Wahrscheinlich liegt hier eine eutektische Mischung.

D. Strömholm (Quecksiberchlorid und Wasser[3]) bestimmte die Lsl. von $HgCl_2$ in reinem Äther und in Äther von versch. Wassergehalt. Es ergab sich, daß in der wasserhaltigen Lsg. Hydrate des $HgCl_2$ versch. Zus. vorhanden sein müssen.

E. Varenne und L. Godefroy (Über die Hydrate des Äthylalkohols[4]) fanden durch Messung der Viskosität, daß in wäss. Alkohol außer dem Hydrat $C_2H_5OH + 3H_2O$ noch zwei weitere existieren, nämlich mit 6 resp. $2H_2O$. Vielleicht existieren auch noch Hydrate mit $^2/_3$ resp. $22H_2O$.

---

1) Z. Elektroch. **9**. 890.
2) Chem. N. **88**. 22.
3) Z. physik. Chem. **44**. 63—74.
4) C. r. **137**. 993—996; Chem. Centr. **1904**. I, 256.

Zustand anorganischer Verbindungen. — Kurt Arndt setzt seine Versuche[1] Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits fort[2] und polemisiert gegen Blanchard[3]. Die Zers-gschw. des NH_4NO_2 ist der Konz. des Salzes und der freien HNO_2 proportional, letztere der des Salzes, so daß die Konz. des Salzes in zweiter Potenz in die Gleichung der Rk-Gschw. eingeht. Die Diss-konst. der HNO_2 bei 25° ist 0,00040. Aus der Wirkung der Nitrite auf die Zers-gschw. und der Annahme, daß die von ihnen hydrolytisch abgespaltene HNO_2 das Wirksame ist, berechnet Vf. die Hydrolyse von $NaNO_2$, NH_4NO_2 und $Ba(NO_2)_2$. Unter der Annahme, daß das undiss. und unhydrolysierte Salz unwirksam ist, läßt sich umgekehrt die beschleunigende Wirkung dieser Salze auf die Zers. des Nitrites und der Hydrolyse berechnen.

H. S. Shelton, Über den Molekularzustand des Borax in Lösung[4]. Natriumborat ist nach Shields in $^1/_{10}$ n. Lsg. zu 0,5% hydrolytisch gespalten. Außerdem findet nach Versuchen von Kahlenberg und Schreiner eine Diss.

$$Na_2B_4O_7 + 3\,H_2O = 2\,Na^{\cdot} + 2\,BO_2' + 2\,H_3BO_3,$$

oder vielleicht

$$Na_2B_4O_7 + 5\,H_2O = 2\,Na^{\cdot} + 2\,H_2BO_3' + 2\,H_3BO_3$$

statt. Von denselben wurde das Mol-gewicht des Borax in $^1/_{80}$ Lsg. zu 36, von Shelton in $^1/_{50}$ zu 36,5 gefunden, so daß aus dem einem Molekül Borax deren sechs entstanden sein müssen (Mol-Gewicht des $Na_2B_4O_7 = 202$). Um über die in einer Boraxlsg. vorhandenen Stoffe etwas zu erfahren, wurde Borsäure zur NaOH in kleinen Portionen gefügt und die Abnahme der Leitf. gemessen; sie sinkt stark und beschleunigt, bis das Verhältnis der NaOH zur $H_3BO_3 = 1:1$ geworden ist. Das Fallen entspricht dem Verschwinden der OH'-Ionen durch Neutralisation, entsprechend der Bildung von NaH_2BO_3. Bei weiterem Zusatz von H_3BO_3 fällt die Leitf. sehr langsam, entsprechend dem Zurückdrängen der Hydrolyse. Die Lsg. enthält in dem bei diesem langsamen Abstieg vorhandenen Mischungsverhältnis die Individuen $Na^{\cdot}$, H_2BO_3' (oder BO_2') und H_3BO_3, in Übereinstimmung mit der Gleichung von Kahlenberg und Schreiner. Ein Versuch, aus übersättigter Boraxlsg. Borsäure auszukristallisieren, mißlang. Fügt man Glyzerin hinzu, das mit Borsäure sich zu einer starken Säure vereinigt, und titriert, so braucht man pro Äquivalent Borax ein Äquivalent NaOH. Ag fällt aus der glyzerinhaltigen Lsg. $AgBO_2$ aus:

$$NaBO_2 + H_3BO_3 + AgNO_3 = AgBO_2 + NaNO_3 + H_3BO_3.$$

1) Jahrb. 8. 140.
2) Z. physik. Chem. 45. 571—583.
3) Jahrb. 9. 122, 146, 156.
4) Z. physik. Chem. 43. 494—498.

Es ist also zweifellos, daß ein Zerfall in die Ionen des Natriumborats und in Borsäure stattfindet, es ist aber nicht entschieden, ob das entstandene Natriumborat $NaBO_2$ oder NaH_2BO_3 zu schreiben ist, d. h. ob das Anion des $NaBO_2$ ein Molekül Wasser anlagert.

Bruner und Tollozko schließen aus Löslichkeitsversuchen auf den Molekularzustand des Arseniks[1] in Lsg. Die beobachtete Lsg-wärme ist doppelt so groß, als die aus den Lsll. bei versch. Tempp. nach der Gleichung von van't Hoff berechnete. Daraus geht hervor, daß das Mol-Gewicht des Arseniks nicht $As_2O_3 + (xH_2O)$, sondern $AsO_{3/2} + (yH_2O)$ ist, d. h. die in der Lsg. befindlichen Moll. enthalten nur ein Atom As.

Jan von Zawidzki, Zur Kenntnis der arsenigen Säure[2]. Vf. weist nach, daß die arsenige Säure ein amphoterer Elektrolyt ist von nicht sehr starker saurer und sehr schwacher basischer Natur. Walden[3] schließt entgegen der Anschauung von Bloxam, nach der das As mehrere Hydrate bildet [$As(OH)_3$ und dessen Derivate], aus Leitf-messungen des Na-Arseniats, daß man es mit einer zweibasischen Säure, HOOAs:AsOOH, zu tun habe. Die Alkalisalze reagieren aber alkalisch, was auf hydrolytische Spaltung schließen läßt. Vf. machte neue Messungen, um den Mol-zustand der Säure in wäss. Lsg. festzustellen. Gefrierpunktsmessungen ergaben das Mol-gewicht der Säure zu etwa 101,3, was darauf schließen läßt, daß in einer Molekel gelöster arseniger Säure nur ein Arsenatom ist (vgl. voriges Ref.). Die Leitf. von H_3AsO_3 bei 25° ergab eine Disskonst. von $21 \cdot 10^{-9}$, d. h. zwischen Borsäure ($1{,}7 \cdot 10^{-9}$) und H_2S ($59 \cdot 10^{-9}$). $\mu_{1024} - \mu_{32}$ des Natriumsalzes ist 17, was für den zweibasischen Charakter sprechen würde, wenn nicht dieser Wert durch starke Hydrolyse, d. h. Entstehen vieler gut leitender OH'-Ionen verursacht ist. Bei geringeren Verdd. ist das Anwachsen der mol. Leitf. mit der Verd. von der Art, wie es bei einbasischen Salzen zu sein pflegt, erst bei großen Verdd. wird es anders als bei diesen. Also auch die Leitf-messungen weisen auf eine einbasische Säure hin, wenn man das Verhalten bei größeren Verdd. auf die Hydrolyse zurückführt. Die Einbasizität ist auch durch die Messungen von Miolati und Mascetti[4] bestätigt, die einen Knickpunkt in der Kurve, die die Änderung der Leitf. der Säure durch NaOH-Zusatz darstellt, an der Stelle gefunden haben, wo das Mischungsverhältnis dem Salz $NaAsO_2$ entspricht. Auch die Neutralisationswärme ist am größten,

1) Z. anorgan. Chem. **37**. 455—458.
2) Ber. **36**. 1427—1436.
3) Z. physik. Chem. **2**. 50, (1888).
4) Gaz. chim. **31**. I, 124 (1901).

wenn die Neutralisation in diesem Verhältnis von Säure und Alkali erfolgt. Es ist damit aber noch nicht bewiesen, ob die Säure $HAsO_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + AsO_2'$ ist, oder $H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2AsO_3' + H^{\cdot}$. Die Anionengschw. ergibt sich $= 43,5$, $\mu_\infty = 368,5$. Die Bildung der salzartigen Verbb. deutet darauf hin, daß das Arsenoxyd auch als Base fungieren kann, daß also die Diss-formel

$$OH' + As(OH)_2^{\cdot} \rightleftarrows As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2O' + H^{\cdot}$$

ist. Die basische Diss-konst. ließ sich wegen ihrer Kleinheit nicht ermitteln. Immerhin zeigt die Tatsache, daß die Leitf. einer Mischung von $As(OH)_3$ mit HCl oder HJ kleiner ist, als die von HCl und HJ allein, daß Salzbildung in dem Gemisch stattgefunden hat. Bei der Elektrolyse wäss. Lsg. von Arsenjodür fällt kathodisch As aus. Das Potential des As gegen Arsenchlorür gibt Neumann zu — 0,550 Volt an, Vf. fand dasselbe gegen Arsenjodür — 0,539. Er schließt daraus, daß in beiden Lsgg. elementare Arsenkationen sind, im Jodid weniger als im Chlorid.

Jan von Zawidzki, Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure[1] (vgl. voriges Ref.). Ersetzt man in der Arsensäure die Hydroxylgruppen durch Methylradikale, so nimmt die Säurenatur ab, die Basennatur zu in der Reihenfolge: Arsensäure (Diss-konst. $k = 5,6 \cdot 10^{-3}$), Methylarsinsäure ($k = 1,1 \cdot 10^{-4}$), Kakodylsäure, Trimethylarsenoxyd (schwache Base, ihre Salze leicht durch Wasser zersetzlich) und Tetramethylarsoniumhydroxyd (starke Base). Die in der Mitte stehende Kakodylsäure ist, wie vorliegende Untersuchung ergab, amphoter. Für ihre Salze fand sich bei 25°

$$(CH_3)_2AsO_2Na: \ \mu_\infty = 77,2, \ \mu_{1024} - \mu_{32} = 10,5,$$

$$(CH_3)_2AsO_2Ba_{1/2}: \ \mu_\infty = 90,8, \ \mu_{1024} - \mu_{32} = 18,8.$$

Wanderungsgschw. des Anions 28,1 und 29,2, im Mittel wohl 29, so daß man für $(CH_3)_2AsO_2H$ $\mu_\infty = 354,5$ bekommt. Die Leitf. der Säure ist

$v =$	16	54	256	1024
$\mu_v =$	0,905	1,84	3,58	7,50,

woraus sich die Diss-konst. als Säure zu $k = 4,2 \cdot 10^{-7}$ berechnet. Zum Vergleich dienen folgende k-Werte: H_2S $1,3 \cdot 10^{-7}$, H_2CO_3 $3,2 \cdot 10^{-7}$, Phenol $5 \cdot 10^{-7}$, Resorcin $6,4 \cdot 10^{-7}$, arsenige Säure $0,21 \cdot 10^{-7}$. Danach müßte Kakodylsäure sich ebensowenig wie CO_2 mit starken Basen und Phenolphtaleïn titrieren lassen, sie tut es aber dennoch. Gefrierpunktsmessungen ergaben normale Werte. — Die Leitf. von HCl und HNO_3 wird durch den Zusatz der Kakodylsäure herab-

1) Ber. **36**. 3325—3337.

gesetzt, wodurch sich die basische Natur der letzteren verrät. Aus der Leitf. des Chlorids und Nitrats dieser Säure kann man den Grad der Hydrolyse und aus diesem die basische Diss-konst. der Kakodylsäure zu $4{,}05 \cdot 10^{-13}$ berechnen. Aus ihrem Einfluß auf die Birotation der Glukose erhält man $2{,}77 \cdot 10^{-13}$. Damit ist die amphotere Natur erwiesen. — Der Widerspruch, daß die Kakodylsäure in ihren Alkalisalzen trotz ihres schwachen Säurecharakters nicht stark hydrolitisch zerfallen ist, läßt darauf schließen, daß sie eine Pseudosäure ist. Dann müßte auch der Temp-koeffizient der Leitf. und der Diss-konst. anomal groß sein, eine bezeichnende Eigenschaft der Pseudosäuren. Es wurden deshalb die Leitff. bei 0° gemessen. Es ergab sich für 0° $k_H = 4{,}12 \cdot 10^{-7}$, $k_{OH} = 3{,}84 \cdot 10^{-13}$, fast ebenso groß als bei 25°. Kakodylsäure ist also weder eine Pseudosäure, noch eine Pseudobase, und es kann demnach das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren nicht nur für Pseudosäuren, sondern auch für manchen amphoteren Elektrolyten zutreffen[1].

Eduard Jordis und E. H. Kanter, Beiträge zur Kenntnis der Silikate[2]. Die Kenntnisse über kieselsaure Alkalien sind sehr mangelhaft, trotz der großen Literatur darüber. Man weiß z. B. nicht, ob Ammoniumsilikat existiert. Wenn man zu einer reinen dialysierten Kieselsäurelsg. nach und nach NH_3 hinzusetzt und die Leitf-änderung verfolgt, kann man aus der Kurve, die das Verhältnis $SiO_2 : NH_3$ als Abszisse hat und die Leitf. als Ordinate, Schlüsse auf die Bildung von Silikaten ziehen. Vff. finden, daß Verbb. der Form NH_4HSiO_3, $(NH_4)_2SiO_3$, $(NH_4)_3HSiO_4$ existieren, da an den betr. Stellen die Kurven Unstetigkeiten hätten. Die Kurven sind aber zu unregelmäßig, als daß Ref. den Schluß für berechtigt anerkennen könnte. Höchstens bei NH_4OSiO_3 kann man nach seiner Ansicht eine Unstetigkeit herauslesen, und auch dort nicht sicher. Vff. halten es für nötig, daß die Leitf-messungen von Kohlrausch nachgeprüft werden. Ref. kann die Gründe dafür nicht anerkennen. Vgl. die Polemik zwischen Jordis und Danneel[3].

Friedrich Warschauer, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate[4]. Zweck der Arbeit ist, die Konstitution der phosphorsauren Salze zu ermitteln. Vf. stellte zuerst phosphorsaure

1) Vgl. darüber jedoch die Erwiderung von Hantzsch (Ber. **37.** 1076 [1904]), nach welcher die letzteren Schlüsse von Zawidzki auf Irrtum beruhen, ferner die Erwiderung von Zawidzki (ib. 1957 [1904]) und Kauffmann (ib. 2468 [1904]). Siehe nächstes Jahrbuch.

2) Z. anorgan. Chem. **35.** 82—92, 148, 337.

3) Z. Elektroch. **10.** 234, 244.

4) Z. anorgan. Chem. **36.** 137—200.

Schwermetallsalze, die sog. Dimetaphosphate durch Erwärmen von Phosphorsäure mit Metalloxyden unter 400° her, und gewann daraus durch Umsetzung die lsl. Alkalisalze der Säure. Von dem Salz der Metalle K, Na, Li wurden Leitf-messungen und Überführungsmessungen angestellt. Diese weisen darauf hin, daß man es hier mit einer vierbasischen Säure zu tun hat, daß diese Salze demnach nicht Dimetaphosphate, sondern Tetrametaphosphate sind. Ferner wurden die Salze untersucht, die beim Erwärmen von Phosphorsäure mit Metalloxyden und darauf folgendem Schmelzen bei einer Temp. von über 400° entstehen. Die chemischen Rkk. der hieraus gewonnenen Alkalisalze und die Leitf-messungen derselben weisen darauf hin, daß sie wahrscheinlich Hexametaphosphate sind. Die Salze sind in wäss. Lsg. nicht sehr beständig, und deshalb lassen sich auf die Wertigkeit keine durchaus sicheren Schlüsse ziehen.

P. Düllberg, Über das Verhalten der Vanadate in Lösung[1]. Die starke katalysatorische Wirkung der Vanadate bei Oxydationsvorgängen veranlaßte den Vf. zu einer genaueren Untersuchung des Zustandes von Vanadinverbb. in Wasser durch Leitf-messungen. Wenn man z. B. zu einer Na_3PO_4-Lsg HCl hinzusetzt, so wird die Leitf. kleiner, bis alles Salz in Na_2HPO_4 umgewandelt ist. Bei weiterem Zusatz von HCl ändert sich die Leitf. nicht sehr, weil das $NaH_2PO_4 + NaCl$, welches nun entsteht, nicht viel anders leitet als Na_2HPO_4. NaH_2PO_4 wird durch HCl nicht sehr angegriffen, so daß weiterer Zusatz von HCl eine Erhöhung der $H^{\cdot}$-Konz. hervorruft, also die Leitf. stark steigert. Aus ähnlichen Leitf-kurven bei HCl-Zusatz kann man auch auf den Zustand der Vanadinsäure und ihrer Salze in Wasser Schlüsse ziehen. Vf. fand folgendes (durch Beobachtung der Farbenänderungen von Indikatoren wurden die Ergebnisse wesentlich unterstützt): Dem Metavanadat kommt nach den angestellten Gefrierpunktsbestimmungen die Formel $Na_3V_3O_9$ zu. In Lsgg. von Pyrovanadat existieren die Ionen der Pyrosäure V_2O_7'''' und nicht die sauren Vanadationen HVO_4''. Das Orthovanadat ist in Lsg. fast vollständig zerfallen in Pyrovanadat und freie NaOH:

$$2\,(3\,Na^{\cdot} + VO''') = (4\,Na^{\cdot} + V_2O_7'''') + 2\,(Na^{\cdot} + OH').$$

Mittels H_2O_2 wurde aus dem Pentoxyd V_2O_5 die freie Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ dargestellt. Die Salze der sog. kondensierten Vanadinsäuren sind als die sauren Salze der Hexavanadinsäure aufzufassen. Insbesondere kommt dem von Roscoe untersuchten Tetravanadat, $Na_2V_4O_{11}$, die Formel $Na_3HV_6O_{17}$ zu, und dasselbe ist daher ter-

1) Z. physik. Chem. 45. 129—182.

tiäres Hexavanadat, während das Hexavanadat $Na_2V_6O_{16}$ identisch ist mit $Na_2H_2V_6O_{17}$, und daher als sekundäres Hexavanadat zu bezeichnen ist. Das neutrale Hexavanadat $Na_4V_6O_{17}$ ist in Lsg. nicht beständig, sondern zerfällt in $Na_3HV_6O_{17}+NaOH$. — Durch Zusatz von verd. Mineralsäuren wird aus den Hexavanadaten die freie Hexavanadinsäure abgeschieden. Doch ist dieselbe unbeständig und zersetzt sich in etwas konzentrierterer Lsgg. rasch in Pentoxyd, welches sich als brauner Niederschlag abscheidet. Diese Zers. wird durch Kochen der Lsg. oder Zusatz von überschüssigen H˙-Ionen sehr beschleunigt. Bei noch weiterem Säurezusatz geht das Pentoxyd als Kation wieder in Lsg. Die Gschw. der Rk., welche beim Verschwinden der gelben Hexavanadationen HV_6O_{17}''' bei Gegenwart von freien OH'-Ionen erfolgt, wurde gemessen und erwies sich als erster Ordnung, ebenso die Rk., die beim Verschwinden der Hexavanadationen mit überschüssigen H˙-Ionen eintritt. Im Gegensatz zu den Phosphaten ist der Übergang vom Metavanadat in das Pyro- und Orthovanadat momentan.

Hermann Großmann und Hans Kraemer, Über die Einwirkung organischer Säuren auf die Leitfähigkeit der Molybdänsäure[1]. Die Leitf. der gelben Molybdänsäure $MoO_3 2H_2O$ bei 25° (abzüglich der Leitf. des Wassers) betrug

$v=16$	32	64	128	256	512	1024
$\mu=95,8$	129,5	147,5	155,6	160,6	163,6	169,0.

Die Diss-konst. ist nicht konst. (von 0,004 bei $v=16$ abnehmend bis 0,00026 bei $v=1024$). Wahrscheinlich ändert sich die Molgröße durch die Verd. sehr. Vielleicht existiert in der Lsg. die Octomolybdänsäure $H_2Mo_8O_{25}$. Vff. bestimmte die Leitf-änderung durch Zusatz der organischen Säuren Bernstein-, Apfel-, Wein-, Zitronen- und Oxalsäure. Die Leitf. der Mischung ist bei Weinsäure, Apfelsäure und Zitronensäure erheblich größer, als sich aus derjenigen der Komponenten berechnet, es entsteht in diesen Fällen also eine starke komplexe Säure. Sie ist kleiner bei Bernsteinsäure und Oxalsäure, obwohl bei letzterer die Komplexbildung aus anderen Gründen sicher ist.

L. Pissarjewsky, Der Zustand einiger Übersäuren und ihrer Salze in Lösung[2]. Wie die Peroxyde des Zn, Th und Ce, faßt Vf. auch die Übersäuren von Mo, W und U als Salze der Säure H_2O_2 auf. Ein Beispiel sei an der Wolframsäure durchgeführt. Dieselbe diss. nach den beiden Formeln:

$$WO_2(OH)_2 \rightleftarrows WO_4'' + 2H^{\cdot},\quad WO_2(OH)_2 \rightleftarrows WO_2^{\cdot\cdot} + 2OH',$$

1) Ber. 36 1606—1610. 2) Z. physik. Chem. 43. 160—173.

d. h. sie kann als Säure und als Base wirken. Als Base bildet sie Salze mit dem als einbasische Säure aufzufassenden H_2O_2

$$WO_2(OH)_2 + H(O_2H) = WO_2(O_2H)(OH) + H_2O,$$
$$WO_2(OH)_2 + 2H(O_2H) = WO_2(O_2H)_2 + 2H_2O.$$

Die so erhaltenen Übersäuren können wieder als Base und Säure diss., z. B.

$$WO_2(O_2H)(OH) \rightleftarrows WO_2^{\cdot\cdot} + OH' + O_2H',$$
$$WO_2(O_2H)(OH) \rightleftarrows WO_2(OH)^{\cdot} + O_2H',$$
$$WO_2(O_2H)(OH) \rightleftarrows WO_2OO_2'' + 2H^{\cdot}.$$

In der ersten der drei letzten Gleichungen kann theoretisch wiederum statt des OH' ein O_2H' eintreten, so daß es noch höher oxydierte Übersäuren geben muß. In der dritten Gleichung können die $H^{\cdot}$-Ionen durch Metall ersetzt werden, z. B. $WO_2(ONa)(O_2Na)$. Vf. hat eine Reihe von Salzen der Übersäuren auf ihren Zustand in Lsg. hin untersucht.

Natriumsalz der Überuransäure $Na_4UO_8 + n H_2O$. Durch Ausschütteln der wäss. Lsg. des Salzes mittels Äther fand sich, daß es hydrolytisch zerfallen ist, und zwar geht die Hydrolyse zurück mit wachsender Konz. und durch Überschuß von H_2O_2. Es bildet sich NaOH und H_2O_2. Leitf-messungen ergaben

$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024.
$\mu =$	76,26	91,95	116,16	132,92	148,05	151,12	150,21	149,49.

Bis $v = 64$ wurden Weißblechelektroden benutzt, weil Pt-Elektroden in den konz. Lsgg. O_2-Entw. hervorrufen. Bis $v = 256$ steigt die Leitf., um dann abzunehmen, woraus (wie auch durch die Ausschüttelversuche und durch alkalische Rk. der Salzlsg.) hervorgeht, daß Na_4UO_8 sich nicht als normales Salz verhält. Vf. schließt daraus, daß das Salz von der sehr schwachen Säure $UO(OH)(O_2H)_3$ stammt. Der Vorgang läßt sich folgendermaßen denken. Das Salz ist hydrolytisch gespalten nach der Formel

$$2Na_4(O_2)_3UO_2 + 5H_2O = 2Na_2H_2(O_2)_2UO_3 + H_2O_2 + NaO_2H + 3NaOH.$$

Die dem entstehenden sauren Na-Salz entsprechende Säure $H_4(O_2)_2UO_3$ ist stärker als die Säure des verschwindenden Salzes $H_4(O_2)_3UO_2$, bindet daher mehr NaOH als letztere, wodurch die Leitf. abnimmt. Bei weiterer Verd. schreitet die Hydrolyse fort, und es fällt schließlich die schwerlsl. Säure $UO(OH)_3(O_2H)$ aus.

Überwolframsäuren. Auch hier wurde die Lsg. der Säure durch Äther ausgeschüttelt. Die Resultate weisen darauf hin, daß in der Lsg. der Säure $WO_2(OH)(O_2H)$ auch die Säure $(WO_2)(O_2H)_2$ existiert, bei niederer Temp. vielleicht auch noch $WO(OH)(O_2H)_3$

und $WO(O_2H)_4$. Die beiden ersten Säuren sind hydrolytisch gespalten unter Freiwerden von H_2O_2.

Salze der Übervanadinsäuren: KVO_4 und $K_8V_5O_{26}+2H_2O$. Das erste Salz zersetzt sich in konz. Lsgg. an der Pt-Elektrode, das zweite sehr wenig. Leitf-messungen ergaben an KVO_4:

$v=128$	256	512	1024
$\mu=134{,}8$	138,0	139,2	140,36

Der Unterschied $140{,}36-134{,}8=5{,}56$ weist darauf hin, daß man es mit dem Salz der einbasischen Säure HVO_4 zu tun hat. Die Leitf-messungen an dem anderen Salz

$v=32$	64	128	256	512	1024
$\mu=92{,}06$	103,25	107,45	114,02	115,44	116,22

weisen darauf hin, daß dasselbe zweibasisch ist, was mit der Analyse, die für $K_8V_5O_{26}$ stimmt, nicht ohne weiteres im Einklang ist. Vf. glaubt deshalb mit Melikoff, daß $K_8V_5O_{26}$ ein Doppelsalz des pyropervanadinsauren Kaliums und des gewöhnlichen Kaliumpervanadats ist, also $3K_4(O_2)_5(VO)_2+4K(O_2)VO_2+4H_2O$.

Natriumperborat $NaBO_3$. Die Lsg. dieses Salzes enthält, wie durch Ausschütteln nachgewiesen wurde, bei 25° fast 60% H_2O_2 in freiem Zustande. Andererseits bindet Borsäure in wäss. Lsg. kein H_2O_2. Vf. glaubt, daß bei 25° Natriumperborat zerfällt:

$$NaO_2BO+H_2O=NaO_2H+HBO_2,$$

wovon das NaO_2H wieder in $NaOH$ und H_2O_2 hydrolysiert ist. Erniedrigt man die Temp., so bildet sich Perborat, um bei 0° fast ausschließlich vorhanden zu sein.

L. Pissarjewsky, Übervanadinsäure[1] (vgl. voriges Referat). Hier wurden aus Ausschüttelungsversuchen folgende Schlüsse gezogen. Bei der Auflsg. von Vanadiumpentoxyd in wäss. H_2O_2 bildet sich die einbasische Übervanadinsäure $H(O_2)VO_2$. Die Lsg. zerfällt unter O_2-Entw. und Bildung der Meta-, Tetra- oder Hexavanadinsäure, die sich übrigens auch bei der Einwirkung von H_2O_2-Lsg. auf überschüssiges V_2O_5 bilden. Durch mehr H_2O_2 wird dieses natürlich wiederum in HO_2VO_2 umgewandelt. Letztere Säure diss. nach den Gleichungen

$$VO_2O_2H \rightleftarrows VO_2^{\cdot}+O_2H', \text{ oder } VO_2O_2H \rightleftarrows VO_2O_2'+H^{\cdot}.$$

Zwischen den Ionen findet das Gleichgewicht statt:

$$H^{\cdot}+VO_2O_2' \rightleftarrows VO_2^{\cdot}+O_2H'.$$

Das Gleichgewicht liegt ziemlich weit nach links, d. h. die Lsg. reagiert sauer. Durch Zusatz von Alkali, wodurch die $H^{\cdot}$-Ionen

1) Z. physik. Chem. 43. 173—178.

verschwinden, wird das Gleichgewicht noch mehr nach links verschoben, es bildet sich das Salz $NaVO_2O_2$; durch Zusatz von H_2SO_4 bildet sich umgekehrt H_2O_2.

S. C. Lind, Die Konstitution von Kaliumrutheniumnitrosochlorid in wässeriger Lösung[1]. Dies Salz gehört zu denjenigen, die Claus im Jahre 1845 zur Entdeckung des Ruthenium führten. Er nahm an, daß es die Formel K_2RuCl_6 habe und deshalb zu den bekannten Salzen der Formel K_2PtCl_6 gehöre. Joly wies nach, daß dies nicht der Fall sei, sondern daß es ein Mononitrosalz von der Formel K_2RuCl_5NO ist. Vf. bestimmte zunächst die Leitf. von $^1/_{20}$ bis $^1/_{2560}$ n. Lsg. Die Leitf. ist stets ungefähr 10% größer als diejenige des Platinsalzes, was darauf hindeutet, daß die Diss-verhältnisse bei beiden ähnliche sind. Gefrierpunktsmessungen ergaben Diss-werte, die mit den aus den Leitf-messungen berechneten sehr gut übereinstimmten. Beide zeigen, daß das Salz in drei Ionen zerfällt, und daß der Faktor i in $^1/_{20}$ bis $^1/_{70}$ n. Lsg. 2,56 bis 2,72 beträgt. Qualitative Überführungsmessungen ergaben, daß das Ru sich nur im Anion befindet. Die Diss. erfolgt also nach der Formel

$$K_2RuCl_5NO \rightleftarrows 2K^{\cdot} + RuCl_5NO''.$$

R. Abegg, C. J. J. Fox und W. Herz, Borsäure, Fluorkalium und Flußsäure[2]. Bringt man Borsäure und neutrale KF-Lsg. zusammen, so liegt nahe, die Rk.

$$4F' + B(OH)_3 \rightleftarrows BF_4' + 3OH'$$

anzunehmen. Schüttelt man eine solche Lsg. mit Amylalkohol, so verteilt sich nur die H_3BO_3 (Verteilungskoeffizient der reinen $H_3BO_3 = 3{,}35$), und Vf. fanden, daß die in Wasser bleibende H_3BO_3 mehr wie 3,35 mal so viel war, als die aus der gemischten Lsg. in den Alkohol übergehende. Das Mehr muß durch Rk. zwischen KF und H_3BO_3 hervorgerufen sein. Versuche bei versch. Konzz. ergaben, daß obige Gleichung nicht richtig ist, sondern die Versuche weisen auf die Rk.

$$F' + 2H_3BO_3 \rightleftarrows B_2O_3F' + 3H_2O$$

hin. Gefrierpunktsmessungen am reinen KF ergaben, daß die Diss. $KF = K^{\cdot} + F'$ ist, nicht etwa $= 2K^{\cdot} + F_2''$. Gefrierpunktsmessungen und Leitf-messungen an dem Gemisch KF und H_3BO_3 ergaben Werte, die mit den Messungen der Verteilung nicht im Widerspruch stehen. Weitere Messungen betreffen Mischungen von HF und Borsäure. Zunächst ergab sich, daß die Flußsäure im wesentlichen als H_2F_2 in Lsg. ist. Mit Borsäure reagiert sie momentan und bildet eine komplexe Säure, deren Anion stärker ist als das der HF. Das Anion

---

1) J. Am. Chem. Soc. **25**. 929—932. 2) Z. anorgan. Chem. **35**. 129—147.

des komplexen Salzes mit KF ist schwächer, also sind beide versch. Diese Rk., die reversibel ist, bildet das Ausgangsprodukt zu einer (oder mehreren) anderen, die irreversibel ist, und langsam verläuft. Wahrscheinlich findet eine solche auch in der KF — H_3BO_3-Mischung statt, ist aber hier noch nicht ganz sicher nachgewiesen. Vff. diskutieren die sechs versch. Rkk., die hier möglich sind, an der Hand von Messungen der Rk-gschw. Danach bilden entweder $2 H_2F_2 + H_3BO_3$ eine einbasische Säure, oder es entsteht aus $2H_2F_2 + H_3BO_3$ ein Mol einer zweibasischen Säure. Gegen beide Annahmen sprechen aber wieder die Resultate einer Analyse an dem durch die irreversible Rk. gebildeten Salze. Das Na-Salz enthält 26 % Na, das Salz $NaBF_4$ würde 21, das Salz $Na_2F_2BF_2(OH)$ würde 30,7 % enthalten. Es ist wahrscheinlich, daß mehrere Rkk. nebeneinander auftreten.

Zustand organischer Stoffe.

W. Kerp, Über organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln[1]. Aldehydschwefligsaures Na ist in wäss. Lsg. hydrolytisch gespalten. Die Spaltung ist von Temp. und Konz. abhängig und stellt ein Gleichgewicht zwischen freiem Aldehyd, Natriumsulfit einerseits, und Natriumaldehydsulfit andererseits dar. Durch Zusatz von Jod wird die erste dieser drei Komponenten zerstört, und es bildet sich entsprechend dem Massenwirkungsgesetz durch Zerfall des Aldehydsulfits mehr Sulfit. Die Herst. des Gleichgewichtes erfolgt nicht momentan, sondern man kann unter Zusatz von Stärkekleister das Sulfit mit Jod bis zur Blaufärbung forttitrieren, wobei die Färbung erst nach einigem Stehen verschwindet. In verd. Lsg. und bei Zusatz von Säuren wird die Rk. beschleunigt. Ähnlich wie in Verb. mit Aldehyd (z. B. im Wein), ist die SO_2 in einer umkehrbar diss. Verb. vorhanden und ist (z. B. in getrockneten Früchten) höchst wahrscheinlich an Zucker gebunden.

A. Smits, Über Seifenlösungen[2]. Vf. findet, daß eine konz. Lsg. von Natriumpalmitat denselben Dampfdruck hat wie Wasser. Wenn man die Lsg. verd., so tritt Dampfdruckerniedrigung ein; letzteres ist durch Hydrolyse zu erklären. Da in normaler Lsg. das Salz nicht hydrolytisch gespalten und kolloidal gelöst ist, so dürfte sie den Strom nicht leiten. Der Befund von Kahlenberg und Schreiner, daß auch konz. Seifenlsgg. gut leiten, steht hierzu im

---

1) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **1903**. Heft 2.
2) Z. physik. Chem. **45**. 608—612.

Widerspruch und dürfte vielleicht dadurch zu erklären sein, daß es sehr schwer ist, das Material genügend zu reinigen.

Die äußerst wichtige Frage, ob die Methylengruppe imstande ist, Wasserstoffionen abzuspalten, behandelt R. Ehrenfeld in einer Untersuchung über die Bildung von Wasserstoffionen aus den Methylengruppen der Bernsteinsäure, der Malonsäure und Glutarsäure[1]. Es ist bekannt, daß Natriumäthylat mit Malonsäureäthylester ein kristallisiertes Additionsprodukt gibt. Man nahm an, daß das Natriumäthylat vollkommen gebunden wird und dann Alkohol abgespalten wird. Vorländer zeigte dann, daß der Malonsäureester eine echte, wenn auch sehr schwache Säure ist, entsprechend der Formel $(COOR)_2CH' + H^{\cdot}$. Vf. sucht durch folgende Versuche nachzuweisen, daß $H^{\cdot}$-Ionen auch aus den Methylengruppen des malonsauren Na, des bernsteinsauren K und der Glutarsäure entstehen. Veranlaßt wurde diese Untersuchung dadurch, daß man zur Absättigung der Bernsteinsäure durch $Ba(OH)_2$ mehr $Ba(OH)_2$ verbraucht, als der Konz. der Bernsteinsäure entspricht. Ähnlich ist das Verhalten der Malonsäure bei Zimmertemp. und bei Siedehitze gegenüber dem NaOH. Ein ähnlich höheres Bindevermögen gegenüber Alkali haben nach Degener eine Anzahl von Oxysäuren (Zitronensäure, Apfelsäure, Weinsäure). Degener schließt daraus, daß die Hydroxylgruppen dieser Säuren sich an der Acidität beteiligen. Wenn aber diese alkoholischen OH-Gruppen fehlen, wie bei der Bernsteinsäure und Malonsäure, so muß man das erhöhte Bindevermögen einem Säurecharakter des Methylradikals zuschreiben. Um dies zu zeigen, wurde zu dem Salz dieser Säuren ein anderes Alkalihydroxyd in verd. Tropfen hinzugesetzt. Folgende kleine Tabelle zeigt, daß die ersten Tropfen eine Verminderung, die weiteren Tropfen eine Vergrößerung der Leitf. hervorrufen.

Zahl der Tropfen von $^1/_{10}$ n. Natronlauge	0	3	4	6	7	8	11
$K \cdot 10^6$	903	894	881	868	878	883	918

Nach Ansicht des Vf. wäre dies durch Wegfall der $H^{\cdot}$-Ionen in der ersten und Hinzutreten von OH-Ionen in der zweiten Periode zu erklären.

Gegen diese Arbeit von Ehrenfeld wenden sich Julius Wagner und Felix Hildebrandt in einer Erwiderung über die Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen[2]. Fehlerquellen bei den Versuchen von Ehrenfeld sind: die Benutzung von KOH, die stets CO_2 enthält, und die Benutzung von Oxalsäure zur Titerstellung. Vff. finden mit Barytwasser und Phenolphtaleïn in

1) Z. Elektroch. 9. 335—342. 2) Ber. chem. Ges. 36. 4129—4131.

der Hitze übereinstimmende Zahlen bei Tetraoxalat, Weinsäure, Salicylsäure und Benzoësäure. Malonsäure scheint in der Hitze bereits in Essigsäure und CO_2 gespalten zu sein. Vff. leugnen ferner die Beweiskraft der Leitf-messungen von Ehrenfeld schon deshalb, weil die Genauigkeit der maßanalytischen Messung in diesem Falle wohl mindestens ebenso groß ist wie die der Messung der Leitf.

In einer zweiten Arbeit über die Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit von Salzlösungen durch Alkalilauge[1] findet dann auch R. Ehrenfeld, daß für seine Leitf-messungen als Erklärung nicht die $H^{\cdot}$-Abspaltung aus der CH_2-Gruppe heranzuziehen ist. Ein ganz ähnliches Verhalten, Abnahme und dann Zunahme der Leitf. beim Zutropfen von Alkali fand sich bei den K-Salzen der Tartronsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Tricarballylsäure, Zitronensäure, Aconitsäure, Essigsäure, bei den Na-Salzen von Fumarsäure, Maleïnsäure, Benzolsulfonsäure, Ameisensäure, Pikrinsäure, Lävulinsäure, ferner bei Borax, K_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_3, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $Na_2(COO)_2$, also bei ziemlich allen Salzen, bei denen der Diss-grad der beiden konstituierenden Stoffe (Base und Säure) versch. ist. Bei KCl, wo die Dissgrade von HCl und KOH ziemlich gleich sind, ist das Verhalten normal. Da nun alle Stoffe, bei denen Säure und Base sehr versch. Affinität haben, hydrolytisch gespalten sind, so ist zu schließen, daß die ganze Beobachtung auf eine Änderung der Hydrolyse durch den Zusatz von OH' zurückzuführen ist, daß also von einer Abspaltung der Wasserstoffionen aus der Methylengruppe nicht die Rede ist.

E. Bamberger, Zur Isomerie der Diazotate[2]. Nach v. Zawizki[3] soll das Fehlen der Hydrolyse von Alkalisalzen schlechtleitender Lsgg. nicht als zwingend für die Annahme einer Pseudoverb. zu betrachten sein, sondern auch manche amphotere Elektrolyte sollen das Fehlen der Hydrolyse aufweisen können. Vf. glaubt deshalb nicht, daß es 3 Isomere der Diazoverbb. gibt, es gibt deren nur 2, nämlich

$$\underset{\text{Diazoniumhydroxyd}}{C_6H_5 \cdot \underset{\substack{| \\ OH}}{N} \vdots N} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isodiazobenzolhydroxyd}}{C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH}$$

Die erste Verbindung ist amphoter und kann sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze bilden. Der Schluß ist aus einer falschen Voraussetzung gezogen, denn der Satz von Zawizki ist unrichtig (vgl. S. 265 Anm.).

1) Z. Elektroch. **10**. 3—9.

2) Ber. chem. Ges. **36**. 4054—55; Chem. Centr. **1904**. I, 162.

3) Ber. chem. Ges. **36**. 3336; vgl. S. 264.

P. Th. Muller und Ed. Bauer, Diagnose der Pseudosäuren[1]. Man kann Pseudosäuren durch ihre Refraktion erkennen. Gewöhnliche Säuren haben einen Unterschied der Mol-refraktion gegenüber ihrem Na-Salz von 1,64. Pseudosäuren haben andere Werte dafür. Bei Oximidoverbb. beträgt die Differenz 3,28—4,08.

Komplexbildung. — Robert Hofmann beantwortet die Frage: Kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf Komplexbildung schließen?[2] bejahend. Er zeigt zunächst, daß HCl von der spez. Leitf. 0,7741 mit HBr der Leitf. 0,7504 und mit H_2SO_4 der Leitf. 0,7081 isohydrisch ist, d. h. wenn man diese Säuren mischt, so läßt sich die Leitf. des Gemisches nach der Gesellschaftsregel aus den Leitff. der einzelnen Säuren berechnen. Vf. bestimmte die Leitff. von Gemischen und fand, daß die Abweichung von diesem Gesetz stets kleiner als 0,5% blieb. Mit der H_2SO_4 der Leitf. 0,7081 ist auch eine Chromsäure von der Leitf. 0,4619 isohydrisch, denn auch hier berechnet sich die Leitf. des Gemisches additiv. Danach müßte diese Chromsäure auch mit der HCl von der Leitf. 0,7441 isohydrisch sein, es zeigte sich aber, daß das Gemisch von HCl und Chromsäure eine um 16,9% kleinere Leitf. hat, als die berechnete. Folglich muß zwischen diesen beiden Säuren eine Komplexbildung eintreten, was übrigens ja auch aus chemischen Versuchen bekannt ist. Es bildet sich Chlorochromsäure. Man kann natürlich eine Chromsäure von einer solchen Konz. finden, daß die Leitf. eines Gemisches dieser Chromsäure mit HCl additiv berechenbar ist. Diese Lsgg. können aber nicht isohydrisch sein, sondern werden, in versch. Vol-verhältnissen gemischt, die Abweichungen vom berechneten Mittel zeigen. Der Versuch bestätigte diese Folgerungen. Man kann also aus der Abweichung vom Gesetz der Isohydrie auf Komplexbildung schließen.

Eine große Reihe von Untersuchungen beschäftigt sich mit den Komplexen, die das NH_3 durch Anlagerung an andere Salze bildet, woran sich wertvolle Ergebnisse über die allgemeinen bei der Komplexbildung auftretenden Erscheinungen anschließen. Zunächst behandelt A. Werner in einer Arbeit Die Ammoniumsalze als einfachste Ammoniakverbindung[3] den schon oft ausgesprochenen[4] Gedanken, daß das Ammonium nichts anderes ist, als ein durch Anlagerung

1) J. chim.-phys. **1**. 203—11; Chem. Centr. **1903**. II, 1048.
2) Z. physik. Chem. **45**. 584—588.
3) Ber. **36**. 147—159.
4) Werner, Z. anorgan. Chem. **3**. 267 (1893); vgl. Jahrb. **9**. 343.

des Neutralteiles NH_3 positiv verstärktes Wasserstoffion. Die Ammoniumsalze sind durch Anlagerung von NH_3 an das $H^{\cdot}$ einer Säure entstanden, so daß man sie z. B. $(NH_3)HCl$ schreiben sollte, ebenso wie die Ammoniakkomplexmetallsalze durch Anlagerung eines oder mehrerer NH_3 an das Metall eines Salzes entstanden sind. Danach müßte aus Analogie auch das H der Säuren unter Umständen imstande sein, mehr als ein NH_3 resp. mehr als ein Aminmolekül zu binden; als Beispiel sei das anomale Aminsalz $(NH_3)_2HBr$ genannt und auch die von Abegg und seinen Schülern gefundene Tatsache, daß auch NH_4-Salze in Lösung NH_3 zur Komplexbildung addiere. Es zeigt sich durch diese Auffassung der Gegensatz zwischen dem NH_4OH, bei welchem das OH nur von einem einzigen H beherrscht wird, zu den Verbb. von Baeyer u. Villinger, z. B. $(C_6H_5)_3COH$, bei denen das OH von allen drei Phenylresten in gleicher Weise aktivierend beeinflußt wird. Vf. zählt noch eine Anzahl weiterer „anomaler" Aminsalze aus der Reihe der Salze der Fettsäureamide und der Salze der Phtalimidingruppe auf.

Franz Goldschmidt berichtigt einen Rechenfehler in einer früheren Arbeit[1] über die Änderung des Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz[2]. Die relative Lsl-erniedrigung des HN_3, die bei versch. Konzz. des NH_3 proportional der Konz. des Harnstoffs ist, ist weit größer als die Lsl-erniedrigung anderer Gase durch Harnstoff. Die Ursache ist wohl hauptsächlich die, daß beides Basen sind, die sich im allgemeinen mehr gegenseitig beeinflussen, als man nach dem Massenwirkungsgesetz annehmen sollte.

Abegg und Riesenfeld hatten versucht[3], aus der Dampfdruckerniedrigung des NH_3 aus wäss. NH_3-Lsgg., denen Metallsalze zugesetzt waren, die Neigung der Ionen des Metallsalzes zur Ammoniak-Komplexbildung zu ermitteln. Der Partialdruck wurde gemessen, indem man Knallgas durch die Lsg. leitete und das von ihm aufgenommene NH_3 bestimmte. Die Dampfdruckerniedrigung hat zwei Ursachen, chemische Komplexbildung und dadurch Lsl-erhöhung einerseits, und anderseits physikalische Lsl-änderung durch Änderung des Lsg-mittels. Diese letzteren Lsl-änderungen sind aber, wie gefunden wurde, unabhängig von der Natur des Gases, d. h. gleich für NH_3, H_2, N_2 usw. Zieht man also die allen Gasen gemeinsame Lsl-änderung von der, die das NH_3 erleidet, ab, so bekommt man ein Bild von dem ersten

1) Jahrb. **8.** 135; Z. anorgan. Chem. **28.** 97.
2) Z. anorgan. Chem. **36.** 88—91.
3) Jahrb. **9.** 83.

Faktor, d. h. der chemischen Lsl-erhöhung durch Komplexbildung. H. Riesenfeld[1] gibt in einer zweiten Arbeit Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes (II) Zahlen für die relativen Lsl-änderungen von NH_3 in einer Anzahl von Alkalisalzen bei 25°, 35° und 60°, bei denen allen (außer LiCl) der zweite physikalische Faktor der Lsl-erniedrigung überwiegt. Dort, wo eine Temp-abhängigkeit zu konstatieren ist (bei Na_2CO_3, K_2CO_3, NaCl und LiCl), ist chemische Wechselwirkung anzunehmen, bei KOH, NaOH, KCl, KNO_3, KCH_3COO und $K_2C_2O_4$ jedoch nicht. Bei KCl ist aber, wie aus früheren Versuchen hervorgeht, doch chemische Wechselwirkung mit NH_3 anzunehmen, es liegt hier aber keine Mißstimmigkeit vor, sondern man muß schließen, daß diese Rk. zwischen KCl und NH_3 keine Wärmetönung hat. Das Wachstum des Temp-einflusses in der Reihe K zu Na zu Li zeigt an, daß auch die Komplexbildungstendenz in dieser Reihenfolge steigt.

Reychler[2] hat aus wäss. oder alkalischer Lsg. ein Monoammoniakat des Ag erhalten. Dasselbe ist nach W. Kurilow (Über die Ammoniakate des Silbernitrats[3]) aber nur zu bekommen, wenn die Lsg., aus der man durch Äther das Salz ausfällt, $AgNO_3$ und NH_3 in ganz bestimmtem Verhältnis enthält. Deshalb ist es auch nicht möglich, das Monoammoniakat umzukristallisieren. Vf. glaubt deshalb, daß dieses Salz ein Kristallgemisch von dem Diammoniakat und $AgNO_3$ ist. Vf. bestimmt noch die Lsl. von $AgNO_3$ in absolutem Alkohol.

A. Reychler (Existenz eines monoammoniakalischen Silbernitrats[4]) versucht festzustellen, ob ein Silbernitratammoniak $AgNO_3 \cdot NH_3$ in der Lsg. existiert. Behandelt man Silbernitrat mit einer Lsg. von $AgNO_3(NH_3)_2$, so scheidet sich Ag_2O aus nach der Gleichung

$$AgNO_3 + AgNO_3(NH_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Ag_2O + 2NH_4NO_3.$$

Das Massenwirkungsgesetz verlangt die Formel:

$$\frac{p^2}{(2-n-p)(n-p)} = K$$

(p = Zahl der zersetzten $AgNO_3$-Mol., n = Zahl der NH_3-Mol.). Versuche an dieser Rk. zeigten die Konst. von K. Es kann also in wäss. Lsgg., welche weniger als $2NH_3$ auf ein $AgNO_3$ enthalten.

1) Z. physik. Chem. **45**. 461—464.
2) Ber. chem. Ges. **16**. 990 u. 2420.
3) Bull. Acad. St. Pétersb. **17**. 149—160; Chem. Centr. **1903** II, 97.
4) J. chim.-phys. **1**. 345—357; Chem. Centr. **1904**. I, 252.

ein Salz der Formel $AgNO_3NH_3$ nicht existieren, und nach anderen Versuchen existiert auch in Lsgg. von höherer NH_3-Konz. ein solches Salz nicht. Im Gegensatz dazu existiert ein monoammoniakalisches Nitrit der Verb. $AgNO_2NH_3$.

W. R. Whitney und A. C. Melcher[1] (Eine Untersuchung über Ammoniaksilberverbindungen in Lösung) machten Überführungs-, Gefrierpunkts-, Leitf-messungen an ammoniakalischen Silbersalzlsgg.; besonders eingehend wurden Lsgg. von Ag_2O in Ammoniakwasser untersucht. Die Resultate der Arbeit sind folgende: Silbersalze in NH_3-Lsg. bilden, wie durch qualitative Überführungsmessungen gezeigt wird, Kationen der Form $Ag_n(NH_3)_{2n}$. Der Gefrierpunkt von NH_3-Lsgg. wird nicht geändert, wenn man Ag_2O darin auflöst. Die Leitf. solcher ammoniakalischer $AgOH$-Lsgg. ist so groß und die mol. Leitf. ändert sich so wenig mit der Verd., daß man sie als nahe vollständig diss. ansehen muß. Die Formel des darin enthaltenen Salzes scheint $Ag_n(NH_3)_{n+1} + nOH'$ zu sein[2]. Dies zeigt sich z. B. daran, daß die Lsl. des $AgOH$ exakt proportional der Konz. des NH_3 ist (zwischen 0,2 und 1,5 molar, dem in dieser Arbeit untersuchten Konz-bereich). Das Verhältnis der Lsl. des Ag_2O zu dem NH_3-Gehalt ist 1 : 3,3. Das Verhältnis der Lsl. des $AgCl$ zu dem NH_3-Gehalt nimmt ab mit abnehmender Konz. des letzteren (bei 2,0 molar ist es 1 : 1,35), nimmt aber schließlich einen konst. Wert (z. B. 1 : 20,2 bei 0,025 molar) an. $AgBr$ löst sich proportional dem NH_3-Gehalt, zwischen 0,08 und 0,45 molar ist das Verhältnis 1 : 2,89. Es entspricht dies der Formel $Ag_n(NH_3)_{n+1}^{\cdot} + nBr'$. Die Lsl. von $AgOH$ und $AgCl$ stehen in demselben Verhältnis, ob sie in Wasser oder in Ammoniakwasser gelöst sind. Berechnet man aus dem Lsl-verhältnis von $AgCl : AgBr$, resp. $AgOH$ zu $AgBr$ in Ammoniakwasser die Lsl. von $AgBr$ in reinem Wasser, so erhält man die Werte für 25°

$$AgBr = 0{,}99 \cdot 10^{-6}, \text{ resp. } 0{,}95 \cdot 10^{-6}$$

(rechnet man den von Kohlrausch und Dolezalek bei 21,1° gefundenen Wert $0{,}57 \cdot 10^{-6}$ auf 25° aus der van't Hoffschen Formel der Rk-isochore um, so erhält man den Wert $0{,}9 \cdot 10^{-6}$, die Lsg-wärme = —20200 gesetzt. Ref.). Die Lsl. des Ag_2O in NH_3-wasser ist größer bei 0° als bei 25°, während der Temp-koeff. der Lsl. in reinem Wasser positiv ist; dies wird erklärt durch eine sehr viel geringere Diss-tendenz des komplexen Ions bei niederer Temp.

Dasselbe Thema behandelt H. Euler in drei Veröffentlichungen: Über Silberammoniakbasen und Silbercyanwasserstoffsäure;

1) J. Am. Chem. Soc. 25. 69—83.
2) Hier und 9 Zeilen weiter sind die Kationenladungen n-fach.

Über komplexe Silberionen und Über komplexe Ionen des Cadmiums[1]. Vf. stellt nach der von Bodländer angegebenen Methode[2] auf Grund von Potentialmessungen die Komplexkonst. einiger Komplexionen fest. Zunächst werden Leitf.- und Gefrierpunktsversuche an einer Lsg. von Ag_2O in wäss. Ammoniaklsg. beschrieben. Es ergab sich bei 16°

Konz. des NH_3	Konz. des Ag	Äq. Leitf. bei 18°	Gefrierpunkts-erniedrigung
1	0,329	180	1,84
0,5	0,116	184	0,94
0,25	0,083	—	0,48

Aus den Leitff. geht hervor, daß die entstehende Silberammoniakbase eine sehr starke Base ist, deren Diss-grad diejenigen der Alkalien zu übersteigen scheint. Eine Lsg. von $AgNO_3 + NH_3$ ergab dieselbe Leitf. wie eine $AgNO_3$-Lsg., woraus geschlossen werden muß, daß das $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$-Ion etwa dieselbe Bew. hat, wie das $Ag^{\cdot}$-Ion. Die Auflsg. von Ag_2O erniedrigt den Gefrierpunkt der NH_3-Lsgg. nicht, woraus zu schließen ist, daß an Stelle von $2NH_3$ ein Ion $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ und ein Ion OH' getreten ist. Es ergibt sich danach dasselbe Resultat, welches Bodländer gefunden hat, nämlich $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ als Kation der Base. Ferner bestimmte Vf. die EMK von Ketten des Typus:

$$Ag \mid Ag_2O + NH_3 \text{———} 0{,}1\ AgNO_3 \mid Ag.$$

Folgende Tabelle enthält die Normalkonzz. von NH_3 und $^1/_2 Ag_2O$, die gefundenen Spannungen der Konzz. der Ag-Ionen berechnet nach der Nernstschen Formel (unter Vernachlässigung des Potentials an der Berührung der Fll.) und die daraus berechnete Diss-konst. des Komplexions bei 16° $K = \frac{Ag^{\cdot} \cdot (NH_3)^2}{Ag(NH_3)_2^{\cdot}}$.

Konz. des NH_3	Konz. des $^1/_2 Ag_2O$	Volt	Konz. der $Ag^{\cdot}$-Ionen	K
0,5	0,166	0,348	$8{,}2 \cdot 10^{-8}$	$5{,}5 \cdot 10^{-8}$
0,5	0,033	0,413	$6{,}2 \cdot 10^{-9}$	$4{,}1 \cdot 10^{-8}$
0,5	0,017	0,428	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$
0,25	0,083	0,333	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$

Aus der Lsl-bestimmung des Ag_2O in reinem Wasser von Noyes und Kohr ($2{,}16 \cdot 10^{-4}$ Mol AgOH/Liter) berechnet sich $K = 7{,}10^{-8}$. Bodländer hat nach denselben Methoden, wie Euler sie hier anwendet, $7{,}9 \cdot 10^{-8}$ und $5{,}66 \cdot 10^{-8}$ gefunden; er benutzte das AgCl zu den Messungen. Als Mittelwert aus allen Messungen ergibt sich also

1) Ber. chem. Ges. **36**. 1854—1860, 2878—2885, 3400—3406.

2) Jahrb. **9**. 273.

nach Potentialmessungen $6{,}4 \cdot 10^{-8}$, nach Lsl-bestimmungen $6{,}3 \cdot 10^{-8}$. — Ähnliche Messungen machte Euler an Lsgg. von Ag_2O in Methylamin. Er bekam für die Diss-konst. des Komplexions $Ag(NH_2CH_3)_2^{\cdot}$:

$$k = \frac{Ag^{\cdot} \cdot (CH_3NH_2)^2}{Ag(NH_2CH_3)_2^{\cdot}} = 2{,}45 \cdot 10^{-7}, \text{ resp. } 2{,}2 \cdot 10^{-7}.$$

Der Methylaminkomplex ist also fünfmal unbeständiger als der Ammoniakkomplex. — Ag bildet mit Blausäure eine sehr starke Säure $Ag(CN)_2' + H^{\cdot}$.

In der zweiten Arbeit wiederholt Euler zunächst die Messungen an Methylaminsilber und bekommt $k = 1{,}54 \cdot 10^{-7}$. Der Silberäthylaminkomplex verhält sich wie der Ammoniakkomplex, nicht wie der Methylaminkomplex. Auch die Messungen an der Base $Ag(NH_3)_2OH$ werden wiederholt, und ergeben für die Beständigkeitskonst. $k = 4{,}1 \cdot 10^{-8}$. Die Temp. hat einen großen Einfluß auf die Konst. Diejenige des Silbermethylaminkomplexes verdoppelt sich bei einer Temp-steigerung von 10°. Die Beständigkeit des $Ag(CN)_2'$-Ions ist sehr viel größer. Elektrische Messungen ergaben

freies KCN	CN'	$Ag(CN)_2'$	Volt	$Ag^{\cdot}$	K
0,1	0,085	0,085	1,078	$2{,}0 \cdot 10^{-20}$	$1{,}7 \cdot 10^{-21}$
0,2	0,166	0,166	1,093	$1{,}2 \cdot 10^{-20}$	$2{,}0 \cdot 10^{-21}$
0,4	0,32	0,08	1,165	$6{,}5 \cdot 10^{-22}$	$0{,}8 \cdot 10^{-21}$

In der dritten Arbeit berechnet Vf. aus Lsl-versuchen an $Zn(OH)_2$ und $Cd(OH)_2$ in NH_3-Lsgg., sowie aus EMK-Messungen von analogen Ketten, wie oben, die Beständigkeitskonst. des Zinkammoniak-Komplexions zu $2{,}6 \cdot 10^{-10}$, die des Cadmiumammoniak-Komplexions zu $1{,}0 \cdot 10^{-7}$. Das $Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$-Ion ist also etwa 100mal beständiger als das $Cd(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$-Ion. Analoge Messungen ergaben die Beständigkeitskonst. für $Zn(CN)_4''$ $1{,}3 \cdot 10^{-17}$ und für $Cd(CN)_4''$ $1{,}4 \cdot 10^{-17}$. Die Cyankomplexionen sind also gleich beständig. Vf. benutzt dieses Resultat und die größere Beständigkeit des $Cu(NH_3)_2^{\cdot}$ gegenüber $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ und des $Cu(CN)_2'$ gegenüber $Ag(CN)_2'$ dazu, die Folgerung der Abegg-Bodländerschen Affinitätstheorie, daß edlere Metalle leichter Komplexe bilden als unedle, für vollkommen unbegründet zu erklären. So interessant die Resultate von Euler gerade im Hinblick auf die Elektroaffinitätstheorie sind, so sind sie nicht genügend, um die Theorie, die uns schon manchen Nutzen verschafft hat, nunmehr außer acht zu lassen. Wir kennen zudem die Konz. der Zinkionen in $ZnSO_4$ nicht, die Vf. zur Rechnung benutzt, vielleicht ist sie viel geringer, als Vf. annimmt. Übrigens, was die Valenztheorie von Abegg[1] betrifft, die Vf. mit ganz beson-

1) Dieses Jahrb. S. 52 und Jahrb. 9. 85.

derer Schärfe angreift, so ist dem Ref. nicht klar geworden, was dieselbe mit diesen Versuchen zu schaffen hat. Vielleicht liegt eine Verwechselung mit der Abegg-Bodländerschen Affinitätstheorie vor.

Diese Arbeit hat Erwiderungen von Abegg und Bodländer hervorgerufen. R. Abegg (Über Komplexbildung; Antwort auf Herrn Eulers Kritik[1]) weist darauf hin, daß Bodländer und er in ihrer ersten Arbeit über die Elektroaffinitätstheorie bereits betont haben, daß man nichts über die Lsl. der Metalle in atomistischem Zustande weiß, also auch nicht die Potentiale der Änderung Metallatom ⟶ Metallion, d. h. die wahre Reihenfolge der Metalle in bezug auf ihre Elektroaffinitäten kennt. Der Fall Zn-Cd sei übrigens schon deshalb weder als Beweis für noch gegen die Elektroaffinitätstheorie heranzuziehen, weil das Zn wegen der starken Komplexität der Znsalzlsg. sehr viel edler sei, als man bisher annahm, worüber später Versuche veröffentlicht werden sollen. Die Elektroaffinitätstheorie war als Arbeitshypothese gedacht, die in Ermangelung einer besseren als Führer dienen sollte. Daß sie als solche brauchbar ist, beweisen die zahlreichen Arbeiten, die durch sie angeregt sind; Vf. zählt zwei Dutzend davon auf. — G. Bodländer (Über einige komplexe Metallverbindungen[2]) gibt die Resultate zweier Braunschweiger Dissertationen von Kunschert und Eberlein in Tabellenform wieder, enthaltend die Beständigkeitskonstt. und die Bildungsenergie eines Grammäquivalentes des Komplexes aus den einfachen Ionen (vgl. Tabelle S. 281). Ebenso wie manche Salze nur ein Hydrat, andere mehrere bilden, wie die Metalle oft, je nach dem Sauerstoffdruck, versch. Oxydationsstufen bilden, so geben manche Salze nur eine Komplexverb. in Lsg., z. B. $KAu(CN)_2$ oder $K_2Hg(CN)_4$, andere deren mehrere je nach der Konz. der sich vereinigenden Salze, z. B. $K_2Ag_2J_4$, K_2AgJ_3 oder K_3AgJ_4. Ein Maß der Beständigkeit ist der Zerfall in die Einzelionen. Sie ist der Quotient aus der Konz. der Komplexionen, dividiert durch das Produkt der Einzelionen, erhoben auf diejenige Potenz, die sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus der Anzahl der Einzelionen im Komplex ergibt. Die Beständigkeitskonst. ist aus Lsl-bestimmungen oder EMK-Messungen zu ermitteln. Die Parallelität der Beständigkeit mit der Elektroaffinität hat zwar, wie Euler anmerkte, Ausnahmen, doch gibt es ganz erheblich viel mehr Bestätigungen. Zudem ist die Affinität von Atom zu Atom, über die wir wenig wissen, zu berücksichtigen, und kann, zumal bei den Kohlenstoffverbindungen, von großem Einfluß sein. Auch abgesehen

1) Ber. chem. Ges. **36**. 3684—3687. 2) Ib. **36**. 3933—3945.

Formel der komplexen Ionen	Konzentrationsgrenze der freien Ionen	Beständigkeitskonstante	Bildungsenergie eines Grammäquivalentes aus den einfachen Ionen in cal[1]	Spannung der Lösung gegen das Metall, bezogen auf Wasserstoffelektrode[1]	Bildungsenergie in cal eines Grammions des Komplexes aus dem Metall und den Anionen
$Ag(S_2O_3)_2'''$	unter 0,1 n.	$0{,}98 \cdot 10^{18}$	$17200 + 1340 \log \frac{[Ag][S_2O_3]^2}{D}$	$-0{,}022 - 0{,}058 \log \frac{D}{[S_2O_3]^2}$	$-512 - 1340 \log \frac{D}{[S_2O_3]^2}$
$Ag(S_2O_3)_3'''''$	über 0,5 n.	$3{,}45 \cdot 10^{18}$	$18000 + 1340 \log \frac{[Ag][S_2O_3]^3}{D}$	$+0{,}009 - 0{,}058 \log \frac{D}{[S_2O_3]^3}$	$+209 - 1340 \log \frac{D}{[S_2O_3]^3}$
$Ag(CN)_2'$	unter 0,05 n.	$0{,}11 \cdot 10^{22}$	$27900 + 1340 \log \frac{[Ag][CN]^2}{D}$	$+0{,}444 - 0{,}058 \log \frac{D}{[CN]^2}$	$+10330 - 1340 \log \frac{D}{[CN]^2}$
$Ag(CN)_3''$	über 0,5 n.	$0{,}96 \cdot 10^{22}$	$29200 + 1340 \log \frac{[Ag][CN]^3}{D}$	$+0{,}497 - 0{,}058 \log \frac{D}{[CN]^3}$	$+11560 - 1340 \log \frac{D}{[CN]^3}$
Ag_2J_4'' bis AgJ_4'''	ohne scharfe Grenzen	$7{,}7 \cdot 10^{13}$	$18460 + 1340 \log \frac{[Ag][J]^4}{D}$	$+0{,}054 - 0{,}058 \log \frac{D}{[J]^4}$	$+1250 - 1340 \log \frac{D}{[J]^4}$
$Ag(CNS)_2'$	unter 0,2 n.	$6 \cdot 10^{9}$	$13000 + 1340 \log \frac{[Ag][CNS]^2}{D}$	$-0{,}197 - 0{,}058 \log \frac{D}{[CNS]^2}$	$-4600 - 1340 \log \frac{D}{[CNS]^2}$
$Ag(CNS)_4'''$	über 0,3 n.	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	$14850 + 1340 \log \frac{[Ag][CNS]^4}{D}$	$-0{,}116 - 0{,}058 \log \frac{D}{[CNS]^4}$	$-2700 - 1340 \log \frac{D}{[CNS]^4}$
$Hg(CN)_4''$	in allen Konzentrationen	$5{,}05 \cdot 10^{20}$	$27500 + 670 \log \frac{[Hg][CN]^4}{D}$	$+0{,}384 - 0{,}029 \log \frac{D}{[CN]^4}$	$+17860 - 1340 \log \frac{D}{[CN]^4}$
$Au(CN)_2'$	desgl.	$> 2{,}5 \cdot 10^{29}$	$> 39100 + 1340 \log \frac{[Au][CN]^2}{D}$	$+0{,}611 - 0{,}058 \log \frac{D}{[CN]^2}$	$+14210 - 1340 \log \frac{D}{[CN]^2}$
$Cu(CN)_3''$ u. $Cu(CN)_4'''$	ohne scharfe Grenzen	$5{,}6 \cdot 10^{26}$	$35500 + 1340 \log \frac{[Cu][CN]^{3,5}}{D}$	$+1{,}098 - 0{,}058 \log \frac{D}{[CN]^{3,5}}$	$+25550 - 1340 \log \frac{D}{[CN]^{3,5}}$
$Zn(CN)_3'$ u. $Zn(CN)_4''$	desgl.	$5{,}7 \cdot 10^{8}$	$11600 + 670 \log \frac{[Zn][CN]^3}{D}$	$+1{,}287 - 0{,}029 \log \frac{D}{[CN]^3}$	$+59900 - 1340 \log \frac{D}{[CN]^3}$
$HZnO_2'$	in allen Konzentrationen	$1{,}9 \cdot 10^{6}$	$8340 + 670 \log \frac{[Zn][OH]^3}{D}$	$+1{,}130 - 0{,}029 \log \frac{D}{[OH]^3}$	$+52600 - 1340 \log \frac{D}{[OH]^3}$
$Zn(C_2O_4)_2''$	unter 0,1 n.	$1{,}9 \cdot 10^{3}$	$4360 + 670 \log \frac{[Zn][C_2O_4]^2}{D}$	$+0{,}988 - 0{,}029 \log \frac{D}{[C_2O_4]^3}$	$+46000 - 1340 \log \frac{D}{[C_2O_4]^3}$
$Zn(C_2O_4)_3''''$	über 0,1 n.	$1{,}8 \cdot 10^{4}$	$5650 + 670 \log \frac{[Zn][C_2O_4]^3}{D}$	$+1{,}017 - 0{,}029 \log \frac{D}{[C_2O_4]^3}$	$+47300 - 1340 \log \frac{D}{[C_2O_4]^3}$

1) Als log sind dekadische Logarithmen zu verstehen. D ist die Konzentration der Komplexionen in Grammmolekülen (nicht in Äquivalenten). Die eingeklammerten Symbole sind Ionenkonzentrationen.

von der Elektroaffinitätstheorie ist die Bestimmung der Beständigkeitskonst. von Wert, was Vf. an Beispielen aus der analytischen und technischen Chemie belegt. Besonders groß ist der Nutzen für die Elektrochemie, da man aus ihnen die EMK berechnen kann, die zur anodischen Bildung der Komplexionen oder zur Ausfällung des Metalles aus komplexen Salzen nötig ist. Vf. stellt Potentiale von Metallen gegen ihre komplexen Salze zusammen (vgl. Tabelle S. 281).

Aus solchen Zahlen kann man berechnen, bis zu welcher Vollständigkeit chemische Rkk. vor sich gehen. Aus der ergochemischen Gleichung der Auflsg. von Au und Hg in KCN ergibt sich z. B., daß das Hg durch Au praktisch vollkommen aus einer cyankalischen Hg-Lsg. ausgefällt wird. Bei der Auflsg. des Au in KCN gewinnt man:
$Au + 2CN' = AuC_2N_2' + [14210 - 1340 \log[AuC_2N_2'] + 1340 \log[CN]^2]$.
Bei der Auflsg. des Hg in KCN gewinnt man (oder verbraucht bei der Abscheidung):
$Hg + 4CN' = HgC_4N_4'' + [17860 - 1340 \log[HgC_4N_4''] + 1340 \log[CN]^4]$.
Multipliziert man die erste Gleichung mit 2 und subtrahiert, so ergibt sich die freie Energie der Fällung des Hg durch Au zu

$$10560 - 1340 \log[AuC_2N_2']^2 + 1340 \log[HgC_4N_4''].$$

Die Fällung hört auf, wenn diese Arbeit gleich 0 wird, d. h. wenn

$$[AuC_2N_2']^2 : [HgC_4N_4''] = 7{,}6 \cdot 10^7 : 1.$$

Bei einer Konz. des Goldkomplexes von 0,1 n ist die des Hg-Komplexes nur noch $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ n. — Ähnlich ergibt sich aus den Energiegleichungen für die Abscheidung des H_2 durch Au aus KCN-Lsg. ohne Luftzutritt, wenn man von der Hydrolyse absieht, daß die Abscheidung aufhört, wenn

$$[AuC_2N_2'] : [CN'] = 0{,}0228 : 1.$$

In einer luftfreien, in bezug auf CN'-Ionen 0,01n-Lsg. lösen sich also nur 0,000228 g-Atom = 0,057 g Gold im Liter. — In einer Thiosulfatlsg. löst sich AgJ, bis das Verhältnis

$$[J'] : [S_2O_3''] = 303 \cdot 10^{-2} : 1,$$

wie sich aus den Zahlen der Tabelle berechnet. Valenta fand in guter Übereinstimmung den Wert 0,0335 statt 0,0303. In ähnlicher Weise läßt sich feststellen, wie viel von dem in einer alkalischen Lsg. von KCN enthaltenen Zn als $KZn(CN)_3$ und wie viel als Kaliumzinkat vorhanden ist. Es ergibt sich, daß die Lsg. in bezug auf OH' 45 mal so konzentriert sein muß als in bezug auf CN', damit in der Lsg. ebensoviel Doppelcyanid wie Zinkat ist.

Wuth hat Messungen über die Lsl. von AgCl und AgBr in Methylamin und Äthylamin gemacht und daraus Schlüsse auf die in solchen Lsgg. vorhandenen Komplexbildungen, sowie auf die Lsll.

dieser beiden Salze gezogen. Weil die Schlüsse auf Unwahrscheinlichkeiten führen, haben P. Bodländer und W. Eberlein[1] in einer Arbeit Über die Zusammensetzung der in Lösungen existierenden Silberverbindungen des Methyl- und Äthyl-Amins die Versuche von Wuth wiederholt und gefunden, daß die Lsll. etwa 17mal so groß sind, als Wuth sie angibt. Eulers Werte (vgl. S. 279) stimmen mit denen der Vff. nahe überein. Die Menge des gelösten Ag-Salzes ist der Konz. der Basen proportional, nach Wuth sollte sie der vierten Wurzel derselben proportional sein. Da diese Messungen allein aber über die Formel des Komplexes keine Auskunft geben, wurden EMK-Messungen angeschlossen, mit gleichem und versch. Basengehalt. Die Messungen ergaben, daß die Lsgg. hauptsächlich $Ag(CH_3NH_2)_2Cl$ und $Ag(C_2H_5NH_2)_2Cl$ enthalten. Vff. finden das Verhältnis der Lsll. AgCl : AgBr in Methylamin 14,4 : 1, in Äthylamin 13,9, in Wasser 17,4. Der Unterschied liegt wohl daran, daß noch Moll. des Typus $Ag(CH_3NH_2)_3Cl$ existieren. Die Beständigkeitskonst. des Silbermethylaminions ist $6{,}2 \cdot 10^6$, die des Silberäthylaminions $2{,}1 \cdot 10^7$, die des Ions $Ag(NH_3)_2^{\cdot} = 1{,}4 \cdot 10^7$.

W. Bonsdorf[2] (Beiträge zur Kenntnis von Metallammoniakhydroxyden) hat nach der Methode von Bodländer[3] die komplexen Ammoniakhydroxyde der Metalle Cu, Ni, Zn, Cd und Ag durch Potential-, Leitf.-, Lsl.- und Messungen der OH'-Konz. untersucht. Die Potentialmessungen ergaben, daß das Kation des Cd-Komplexes wahrscheinlich $Cd(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ ist. Das Zinkammoniakhydroxyd enthält alles Zink im Kation (ist also kein Zinkat), das Kation ist $Zn(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$. Konst. Zn-Elektroden sind nicht leicht zu erhalten. Vf. benutzte Pt-Elektroden, die aus wenig Hg enthaltenden Lsgg. mit Zn überzogen waren. Es bildet sich anscheinend ein schwachamalgamiertes Zn, welches konst. Potentialwerte ergibt. Die Leitf-messungen mit konst. Metall- und variablem NH_3-Gehalt und umgekehrt ergaben, daß Silberammoniakhydroxyd stärker diss. ist als $Ba(OH)_2$. Das nächst starke von den untersuchten Komplexen ist das Cadmiumammoniakhydroxyd, dann folgen die komplexen Hydroxyde von Cu, Ni, während das von Zn eine sehr schwache Base ist. — Zur Bestimmung der OH'-Konz. wurde die Gschw. der Spaltung des Diacetonalkohol zu Aceton gemessen, die von der OH'-Konz. abhängt, indem der Lsg. die in NH_3 gelösten Hydroxyde zugesetzt wurden (Verfahren von Koelichen[4]). Es ergab sich dieselbe Reihenfolge der Basenstärke, wie durch die Leitf-messungen.

1) Ber. chem. Ges. **36**. 3945—3951. 2) Ib. **36**. 2322—2326.
3) Jahrb. **9**. 273. 4) Z. physik. Chem. **33**. 129; Jahrb. **7**. 88.

Für die Kalomelelektrode von besonderer Wichtigkeit ist die Konstitution der Quecksilberhaloide in Lsgg. von Alkalihaloiden. Eine in dieser Beziehung ziemlich abschließende Arbeit von R. Abegg und M. S. Sherrill[1] (Über die Komplexbildung der Quecksilberhaloide) und M. S. Sherrill[2] (Über die Komplexbildung und einige physikochemische Konstanten der Quecksilberhaloide) bildet die Fortsetzung der Arbeit von Abegg, Jander und Immerwahr[3]. Man kann sich die Komplexe in zwei Weisen aufgebaut denken, und zwar 1. aus Neutralteil (HgX_2) und Einzelion (X') nach der Gleichung:

$$m(HgX_2) + n(X') \rightleftarrows (HgX_2)_m X'_n,$$

für die das Massenwirkungsgesetz die Formel ergibt:

$$\frac{[(HgX_2)_m X'_n]}{[HgX_2]^m \cdot [X']^n} = K_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die in der Gleichung für K_1 vorkommenden Größen kann man zum Teil nach der Methode von Bodländer[4], zum Teil aus Verteilungsversuchen berechnen. In Benzol löst sich aus einer gemischten Lsg. von HgJ_2 und KJ nur das erstere, und nimmt also nur dieses aus einer gemischten wäss. Lsg. der beiden Salze auf; man kann somit aus den Verteilungsversuchen die Konz. der AgJ_2-Moll. in der Lsg. bestimmen. 2. Kann man sich die Komplexe aufgebaut denken aus den Ionen:

$$m Hg^{\cdot\cdot} + (2m + n)X' \rightleftarrows (HgX_2)_m X'_n,$$

für die das Massenwirkungsgesetz die Beziehung ergibt:

$$\frac{[(HgX_2)_m X'_n]}{[Hg^{\cdot\cdot}]^m \cdot [X']^{2m+n}} = K_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In der Formel für K_2 lassen sich die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzz. aus Potentialmessungen gewinnen. Zu dem Zweck berechnen Vff. für die Normalelektrode folgende Konzz.:

$$(Hg_2^{\cdot\cdot})_{NE} = 6{,}3 \cdot 10^{-18}; \; (Hg^{\cdot\cdot})_{NE} = 5{,}3 \cdot 10^{-20}.$$

Die beiden Methoden lassen sich nicht auf dasselbe Konz-gebiet anwenden, aber es lassen sich Gefrierpunktsmessungen, sowie die von Jander und Immerwahr angestellten Lsl-Bestimmungen mit diesen Zahlen kombinieren. Die zu den Berechnungen gebrauchten Konstt. sind folgende:

---

1) Z. Elektroch. 9. 549—554.

2) Z. physik. Chem. 43. 705—740; Dissert. Breslau.

3) Jahrb. 9. 168.

4) Jahrb. 9. 273.

Löslichkeiten der Merkurihaloide in Mol/Liter.

	$Hg(CN_2)$	HgJ_2	$HgBr_2$	$HgCl_2$
in Wasser	0,44	0,00013	0,017	0,263
in Benzol	kaum lsl.	0,00493	0,0194	0,0197
in Äther	0,010	—	—	—

Der mol. Verteilungskoeffizient ist:

Wasser : Benzol	—	1 : 38	1 : 1,12	1 : 0,075
Wasser : Äther	44 : 1	—	—	—

Aus den EMK-Messungen ergab sich, daß, wenn die Konz. des Komplexes sehr klein war, sowohl Cyanid wie Jodid, Bromid und Chlorid Komplexe von Typus $m = 1$, $n = 2$ bilden, daß jedoch eine Steigerung des Quecksilberhaloidgehaltes mannigfaltige Komplexe anderer Zus. entstehen läßt. An Cyanidkomplexen existieren nur zwei. Bei wachsender Konz. des Merkuricyanids werden die Cyanionen so gut wie quantitativ addiert, und wenn das Zus-verhältnis $1\,Hg(CN)_2 : 2\,CN'$ überschritten wird, so bildet sich nach der Gleichung:

$$Hg(CN)_2(CN)_2' + CN' = 2\,Hg(CN)_2CN'$$

quantitativ ein anderer Komplex von dem Zus-verhältnis ($m = n$) $1\,Hg(CN)_2 : 1\,CN'$, und erst, wenn auch dieses Verhältnis überschritten ist, wird freies $Hg(CN)_2$ durch Verteilung nachweisbar.

Vff. geben nun Tabellen, die zeigen, wie genau die Konstt. zu ermitteln sind. Bei den Verteilungsversuchen schwanken die Werte für K_1 zwischen 6 und 10. Bei den, ebenso wie erstere bei sehr versch. Konzz. ausgeführten EKM-Messungen schwankten die Werte für K_2 zwischen 1,6 und $2{,}2 \times 10^{30}$. So ergeben sich die Werte für die Komplexbildung aus Neutralteil HgX_2 und Einzelion X:

	$\frac{[HgJ_4'']}{[HgJ_2][J']^2}$	$\frac{[HgBr_4'']}{[HgBr_2][Br']^2}$	$\frac{[HgCl_4'']}{[HgCl_2][Cl']^2}$
$K_1 =$	$7{,}3 \cdot 10^5$	$2{,}8 \cdot 10^4$	90

Für die Konst. K_2, Bildung der Komplexe aus $Hg^{\cdot\cdot}$ und X':

$\frac{[HgCN]_4''}{[Hg^{\cdot\cdot}]\cdot[CN']^4}$	$\frac{[HgJ_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][J']^4}$	$\frac{[HgBr_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][Br']^4}$	$\frac{[HgCl_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][Cl']^4}$
$K_2 = 2{,}5 \cdot 10^{41}$	$1{,}9 \cdot 10^{30}$	$4{,}3 \cdot 10^{21}$	$9 \cdot 10^{15}$

Mit diesen Zahlen hat man alle Daten, die für die Berechnung der Lsl-produkte s_0 der Merkurohaloide in Wasser nötig sind:

Hg_2J_2	Hg_2Br_2	Hg_2Cl_2
$s_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-28}$	$1{,}3 \cdot 10^{-21}$	$3{,}5 \cdot 10^{-18}$

Die Verhältnisse der beiden Konstt. K_1 und K_2 stellen offenbar die Diss-konstt. dar. Diese Merkurihaloid-Diss-konstt. ergeben sich zu:

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2
Sherrill . .	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-25}$
Morse . . .	$1 \cdot 10^{-14}$	$6{,}5 \cdot 10^{-18}$	$4 \cdot 10^{-25}$
Luther . . .	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$		
„ . . .	$0{,}2 \cdot 10^{-14}$		
im Mittel . .	$1 \cdot 10^{-14}$	$4{,}5 \cdot 10^{-18}$	$2{,}5 \cdot 10^{-25}$

Mit Hilfe dieser Zahlen und mit Kenntnis der Gesamtlsl. der Merkuriionen in Wasser kann man die Merkuriionenkonzz. dieser Haloide in gesättigter Lsg. ermitteln. Es ergaben sich folgende Ionen mit ihren Konzz. (Mol/Liter) in den gesättigten Merkurihaloidlsgg.:

von	X = Cl	= Br	= J
HgX_2	$2{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$HgX^{\cdot} = X'$ . .	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
$Hg^{\cdot\cdot}$	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	$0{,}9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-13}$
HgX_4''	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Vergleicht man mit den so gefundenen $Hg^{\cdot}$-Konzz. der gesättigten Merkurihaloide die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzz. der gesättigten Merkurohaloide, so finden sich letztere zu

	Cl	Br	J
$Hg_2^{\cdot\cdot}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-10}$

also erheblich größer, was mit der Reihenfolge der Zers-spannungen beider Ionen und der Elektroaffinitätstheorie übereinstimmt. Schließlich erhält man für die Merkurihaloidkonzz. in gesättigten Merkurohaloidlsgg.

	Cl	Br	J
$Hg^{\cdot\cdot}$	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter

Daraus ist zu schließen: daß die drei versch. Merkurohaloide nahezu die äquivalente Konz. an (undiss.) Merkurihaloid von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ n. in ihren gesättigten Lsgg. aufweisen, also wie Merkurihaloidmodifikationen von der Lsl. $3 \cdot 10^{-6}$ wirken.

Die Lsl. der Merkurohaloide in Alkalihaloiden wächst proportional dem Quadrat der Halogenionenkonz., d. h. der um die doppelte Komplexkonz. verminderten Gesamtkonz. des Alkalihaloids. Bezeichnet man die Proportionalitätskonst.

$$\frac{\text{Merkurohaloidlsl.}}{(\text{Haloidgesamtkonz.} - 2\,\text{Merkurohaloidlsl.})^2} = K_4,$$

so sollte dies K_4 in K_1 dadurch überführbar sein, daß man seinen Nenner mit der Konz. des freien Merkurihaloids in den gesättigten Merkurohaloidlsgg., also mit $3 \cdot 10^{-6}$ multipliziert. Hieraus folgt für K_1 beim Jodid $6{,}7 \cdot 10^5$, beim Bromid $2{,}9 \cdot 10^4$, in bester Übereinstimmung mit den Verteilungsversuchen. Aus der den Verteilungsversuchen entnommenen Konst. $K_1 = 90$ für das Chlorid läßt sich $K_4 = 0{,}00027$ berechnen, wonach die Lsl. des Kalomels in einer zu 0,8 diss. 1 n. Alkalichloridlsg. 0,00017 sein würde, während Richards und Archibald[1] 0,00018 fanden, also ebenfalls in bester Übereinstimmung und zugleich die aus Lsl-versuchen gewonnene Konst. K_4 bestätigend. Für das Auftreten quecksilberreicherer Komplexe ($m > 1$) als der hier besprochenen, von der Formel $HgX_2(X_2)'$ hat die Untersuchung von Sherrill eine Reihe teils qualitativer, teils quantitativer Belege ergeben. Es fanden sich folgende Typen:

$HgCl_2$ in KCl	$HgBr_2$ in KBr	HgJ_2 in KJ	$Hg(CN)_2$ in KCN
$HgCl_2(Cl')_2$	$HgBr_2(Br')_2$	$HgJ_2(J')_2$	$Hg(CN)_2(CN')_2$
$(HgCl_2)_2(Cl')_2$	$(HgBr_2)_2(Br')_2$	$(HgJ_2)_2(J')_2$	$Hg(CN)_2CN'$
$(HgCl_2)_3(Cl')_2$			

Eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung Über die Beziehung des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion bildet den Gegenstand eines Vortrages von Großmann[2]. Die komplexbildende Kraft der Halogenionen ist versch., sie ist am stärksten bei dem als Einzelion äußerst schwachen Cyanion. Jodion ist stärker komplexbildend als Rhodanion. Vf. stützt diese Ansicht durch chemische Beispiele. Rhodanion ist aber stärker komplexbildend als Chlor- und Bromion. Es übertrifft Chlorion sehr stark, Bromion nur wenig. Die Tatsache, daß $HgCl_2$ und $HgBr_2$ mit KCNS nicht wie $Hg(NO_3)_2$ unter Bildung von unlsl. $Hg(SCN)_2$ reagieren, beruht auf der Fähigkeit des Rhodanquecksilbers, sich mit Chloriden und Rhodaniden zu lsl. Doppelverbb. zu vereinigen. Mit Berücksichtigung der Lsl-verhältnisse, der Leitf., sowie der Komplexität bei solchen Rhodanverbb., hält Vf. deshalb die folgende Reihe

1) Z. physik. Chem. **40**. 391 (1902). 2) Z. Elektroch. **9**. 736.

als am besten den Verhältnissen Rechnung tragend: Cl', Br', CNS', J', CN'. In dieser Reihe steigt die komplexbildende Kraft vom Chlor zum Cyanion. Gestützt wird diese Ansicht auch durch die physiologischen Versuche von Paul und König[1].

In der Diskussion regt Bodländer an, die Komplexkonst. bei den Haloidsalzen versch. Metalle zu bestimmen, um zu sehen, ob die Reihenfolge der 5 Halogenen bei allen Metallen dieselbe bleibt. Abegg erinnert daran, daß auch die Atomaffinität ein zu berücksichtigender Faktor ist; z. B. wird die große Vorliebe des Hg zur Bindung von S, die Ley konstatiert hat, eine Änderung dieser Reihe verursachen können. Schlüsse aus der Hydrolyse auf die Neigung zur Komplexbildung, die Großmann als Stütze seiner Versuche angezogen hat, darf man nicht ziehen. Erstere hängt mit der Diss-konst. zusammen, diese ist aber oft in umgekehrter Reihenfolge als die Komplexbildungsneigung. Acetate bilden weniger leicht Komplexe als Oxalate, die Diss-konst. der Oxalsäure ist aber größer. Das hängt offenbar auch mit Atomaffinitätsäußerungen zusammen.

Lsgg. von Natriumborverbb., ob sie mit Borax, Metaborat oder Borsäure + NaOH dargestellt sind, sind stets identisch, wenn man nur gleiche Mengen B und Na in der Lsg. hat (Kahlenberg und Schreiner[2]). In verd. Lsgg. sind neben Na-Ionen nur Monoborationen vorhanden, erst bei größeren Konzz. treten auch Polyborationen auf. Friedrich Auerbach[3] sucht in einer Arbeit Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung einen Einblick in den Zustand der Lsgg. zu erhalten, indem er eine zweite Säure mit der Borsäure um eine ungenügende Menge NaOH konkurrieren läßt. Die Rk. lautet

$$Na^{\cdot} + R_1' + HR_2 \rightleftarrows Na^{\cdot} + R_2' + HR_1,$$

worin R_1' und R_2' die Anionen der beiden Säuren sind. Die negative Ladung, um die sich der Streit der Säuren in Wirklichkeit bewegt, verteilt sich nun im Verhältnis der Elektroaffinitäten der beiden Anionen oder, was gleichbedeutend ist, im Verhältnis der Affinitätskonst. k_1 und k_2 der Säuren.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HR_2]\cdot[R_1']}{[R_2']\cdot[HR_1]} = K.$$

Die Gleichung ergibt sich ohne weiteres aus dem Massenwirkungsgesetz. Die Diss-konst. der Borsäure ist nach Walker und Cormack[4]

1) Z. physik. Chem. **21**. 414 (1896).
2) Ib. **20**. 547 (1896).
3) Z. anorgan. Chem. **37**. 353—377.
4) Z. physik. Chem. **32**. 137 (1900).

$= 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ (bei 18°), die der arsenigen Säure, die Vf. als Konkurrentin gegen Borsäure benutzte, nach Zawidzki[1] $= 21 \cdot 10^{-9}$. Demnach müßte $K = 0{,}081$ sein. Vf. suchte zunächst gesättigte Lsgg. von HBO_2 und $HAsO_2$ für seine Versuche zu benutzen. Die Lsl. der HBO_2 ist 0,901 Mol/Liter, die Lsl-bestimmung der $HAsO_2$ schlug aber wegen der Langsamkeit der Auflsg. und Kristallisation fehl. Doch konnte Vf. die Konz. der $HAsO_2$ durch Schütteln mit Amylalkohol bestimmen; sie verteilt sich zwischen Wasser und Amylalkohol in dem Verhältnis 5,47 : 1. Natriumarsenit geht nicht in Alkohol über. In gesättigter Borsäurelsg. ist der Verteilungskoeffizient etwas kleiner, 5,34 : 1. — Vf. faßt seine Versuche folgendermaßen zusammen: Arsenitionen treten mit überschüssiger $HAsO_2$ zu einbasischen Diarsenitionen und wahrscheinlich auch noch höheren Komplexen zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu meßbaren Gleichgewichten. Die Tendenz zur Komplexbildung ist nur mäßig groß, so daß bei 25° und 0,2 n. AsO_2H-Überschuß noch mindestens die Hälfte des Salzes als Monoarsenit vorhanden ist. Die diarsenige Säure ist eine stärkere Säure als die einfache, aber in freiem Zustande nur in sehr geringer Konz. existenzfähig. Für bimol. selbstkomplexe Säuren gilt der Satz: die elektrolytische Diss-konst. der komplexen Säure verhält sich zu der der einfachen, wie die Komplexzerfallkonst. der Säure zu der ihres Anions. Borationen treten mit überschüssiger Borsäure zu Polyborationen versch. Art zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu Gleichgewichten. Die Tendenz zur Polyboratbildung ist so groß, daß schon bei relativ geringem Säureüberschuß nur mehr ein kleiner Prozentsatz des Salzes als Monoborat vorhanden ist. Der Komplextypus der Polyborate hängt von der Borsäurekonz. ab. Bei Ggw. gesättigter Borsäurelsgg. bei 25° enthalten die Komplexe durchschnittlich 5 Atome Bor auf 1 Elektron, in verd. Borsäurelsgg. weniger. Die Polyborsäuren sind stärker als Monoborsäure und als arsenige Säure, aber in freiem Zustande bei niederer Temp. nur in geringer Konz. existenzfähig. Bei der Mischung von HBO_2, $HAsO_2$ und zur Sättigung ungenügender Mengen $NaOH$ stellen sich komplizierte Gleichgewichte zwischen den beiden einfachen Säuren, mehreren komplexen Säuren und ihren Salzen ein. Das Mengenverhältnis des Gesamtborats zum Gesamtarsenik ist daher nicht mehr dem Mengenverhältnis der beiden einfachen Säuren proportional, sondern hängt von dem Grade der Komplexbildung beider Säuren in gesetzmäßiger Weise ab.

---

1) Z. Elektroch. 9. 968; S. 263.

P. Walden und M. Centnerszwer (Über Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen[1]) versuchten die Resultate aufzuklären, die sich bei den Leitf-messungen von Salzen in Schwefeldioxyd als Lsg-mittel ergeben haben, und die mit der osmotischen Theorie ohne weiteres nicht in Einklang zu bringen sind, indem sie die Komplexbildung durch Anlagerung des Neutralteiles SO_2 an Salzmoll. studierten. Sie fanden die Salze $KJ14SO_2$, $KJ4SO_2$, deren letzteres nach der Formel $KJ(SO_2)_4 = K^{\cdot} + J(SO_2)_4'$ diss. Zur Aufklärung der genannten Unregelmäßigkeit tragen die Versuche der Vff. leider nicht bei, wie Vff. selber betonen. Die Verb. $KJSO_2$, die Péchard isoliert haben will, konnten Vff. nicht erhalten. In wäss. Lsg. zerfallen die Verbb. bei 0,4 normal. Verff. schlagen den Namen Sulfone vor, z. B. $KJ(SO_2)_4$ = Kaliumjodidtetrasulfon.

A. Rosenheim und W. Löwenstamm, Über die Thiocarbamidverbindungen der einwertigen Metallsalze[2]. Die große Neigung des Thioharnstoffes, durch Anlagerung an Metallsalze Mol-verbb. zu bilden, läßt ihn geeignet erscheinen, über die Tendenz einwertiger Metallsalze zur Komplexbildung Untersuchungen anzustellen. Das Kupferchlorürsalz $Cu(CSN_2H_4)_3Cl$ gibt mit $AgNO_3$ keine direkte AgCl-Fällung, da dieses mit Thioharnstoff wiederum eine komplexe Verb. bildet. Doch wird seine Lsl. durch HCl, Alkalichlorid, $BaCl_2$ usw. sehr erniedrigt. Leitf-messungen bei 25° ergaben

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\mu = 85{,}0$	89,0	94,0	99,8	106,9	119,4

und zeigen, daß kein normal diss. Salz eines einwertigen Kations vorliegt. Beim Stehen fällt Cu_2S aus, was auf Hydrolyse schließen läßt, doch konnte ein solcher Vorgang durch Leit-messungen nicht nachgewiesen werden, denn die Leitf. änderte sich nicht. Vf. läßt die Frage nach dem Zustand der Verb. in Wasser offen. In ähnlicher Weise wurden eine Anzahl weiterer Cupro-, Silber-, Thallium- und Alkali-Thiocarbamidverbb. dargestellt und untersucht. Es gibt zahlreiche Cuprothioharnstoffverbb. mit Anionen, die mit einwertigem Cu allein keine beständigen Salze bilden, wie Nitrat, Sulfat, Oxalat, Phosphat, Arsenat. Auch die Alkalisalze bilden Komplexe, da z. B. ihre Lsl. in Alkohol stark durch Zusatz des Thioharnstoffes erhöht wird, in Wasser sind die Alkalikomplexsalze aber weniger beständig. Es sind nur die Alkaliverbb. starker Säuren, wie HCl, HSCN, HNO_3, die Komplexsalze bilden, unter diesen ist aber kein Unterschied zu

1) Z. physik. Chem. **42**. 432—468.
2) Z. anorgan. Chem. **34**. 62—81; Löwenstamm, Diss. Berlin.

merken, ob man das starke Cs˙-Ion oder die schwachen Ionen Li˙ oder NH_4˙ betrachtet. Hantzsch fand, daß schwache Kationenbildner in der Leitf. ihrer Salze zwar einen starken Rückgang durch den Zusatz des Thioharnstoffes in verd. Lsgg. erleiden ($AgNO_3$ z. B. von 28,5 %), nicht aber Salze von starken Kationenbildnern. Vf. fand jedoch, daß ein solcher Rückgang in konz. Lsgg. auch bei den starken Kationenbildnern vorhanden ist. Z. B. ist in 1/2 normaler Lsg. bei 25 ° die Leitf. für

KCl in reinem Wasser	114,9	NH_4Br in reinem Wasser	119,9
$KCl + 3CSN_2H_4$	101,3	$NH_4Br + 3CSN_2H_4$	105,4
Rückgang	12,4 %	Rückgang	12,6 %
KBr in reinem Wasser	117,6	NH_4NO_3 in reinem Wasser	107,2
$KBr + 3CSN_2H_4$	103,7	$NH_4NO_3 + 3CSN_2H_4$	99,4
Rückgang	12,3 %	Rückgang	11,5 %
NH_4Cl in reinem Wasser	116,4	$(NH_4)_2SO_4$ in reinem Wasser	174,3
$NH_4Cl + 3CSN_2H_4$	103,1	$(NH_4)_2SO_4 + 3CSN_2H_4$	159,0
Rückgang	11,9 %	Rückgang	9,2 %

Vom $(NH_4)_2SO_4$ konnte jedoch kein Doppelsalz isoliert werden.

Indikatorentheorie; Farbenerscheinungen in Elektrolyten.

Einen beachtenswerten Versuch, die Ostwaldsche „Ionen"-Indikatorentheorie mit der Bernthsenschen „Chromophor"-Theorie zu vereinigen, macht Julius Stieglitz[1]. Er beklagt, daß nur die erstere verbreitet ist, während die andere so gut wie unbekannt, und in den bedeutenderen Lehrbüchern (Ostwald, Walker, Nernst, Arrhenius, Jones usw.) unerwähnt geblieben sei. Er stellt die beiden kritisch gegenüber.

1. Farbänderungen der Indikatoren. Die Ostwaldsche Theorie nimmt bekanntlich an, daß Ionen und undiss. Moll. versch. gefärbt sind, z. B. bei Phenolphthaleïn:

$$\underset{\text{farblos}}{OCOC_6H_4C(C_6H_4OH)_2} \rightleftarrows H^{\cdot} + \underset{\text{rot}}{OCOC_6H_4CC_6H_4OHC_6H_4O'}.$$

Die Chromophorische Theorie von Bernthsen dagegen nimmt an, daß das farblose Phenolphthaleïn ein Lacton sei, während den Metallsalzen eine Karboxylsäure zugrunde liege, die das stets stark färbende Chinonradikal ($:C_6H_4:O$) enthält:

$$(MeOOCC_6H_4)(HOC_6H_4)C:C_6H_4:O.$$

Das Alkalisalz dieser Karboxylsäure ist zweifellos diss.; daß die Diss. aber eine Begleiterscheinung und nicht die Ursache der Farbe ist, geht daraus hervor, daß das trockene Ag-Salz ebenfalls stark ge-

1) J. Am. Chem. Soc. 25. 1112—1127.

färbt ist (violett). Ebenso kennt man stark gefärbte nicht ionisierte Äther des Tetrabromphenolphthaleïn mit dem Chinonradikal und farblose mit jenen isomere lactoide Äther ohne das färbende Radikal. Ebenso gibt das Rosanilin stark gefärbte Chinonderivate, z. B. das HCl-Salz des Pararosanilin, die sich leicht in die farblosen Karbinole umwandeln.

2. Farbänderung bei Indikatoren mit zwei Farben. Auch hier nimmt die Dissoziationstheorie an, daß die Ionisation Ursache der Farbänderungen ist, z. B. daß das in alkalischer Lsg. vorhandene Methylorangeanion:

$$(CH_3)_2NC_6H_4N:NC_6H_4SO_3',$$

gelb, das in saurer Lsg. vorhandene Amphoterion:

$$^{\cdot}H(CH_3)_2NC_6H_4N:NC_6H_4SO_3'$$

dagegen rot sei. Die Chromophortheorie nimmt folgendes an: Es gibt zwei mögliche Konstitutionen für Methylorange:

$$HO_3SC_6H_4N:NC_6H_4N(CH_3)_2,$$

die ein Aminoazobenzol mit der chromophoren Azogruppe (N:N) darstellt, und

$$\underbrace{O_3SC_6H_4NH\cdot N:C_6H_4:N}(CH_3)_2$$

das innere Salz (Sulfonat) eines Phenylhydrazons von einem Imidochinon mit der chromophoren Gruppe ($:C_6H_4:$). In alkalischen Lsgg. befindet sich das gelbe Metallsalz der ersteren Form, in saurer das rote Chinoidsalz der zweiten oder in Säureüberschuß das vollkommen analoge, durch Anlagerung von Säuren entstandene rote Salz, z. B.:

$$HO_3SC_6H_4NH\cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl.$$

Die Farbänderung rührt also von dem Verschwinden des einen und Entstehen des anderen chromophoren Radikals her. So ist nach Hantzsch das dem Methylorange ganz analog konstituierte Hydroxyazobenzol in alkalischer Lsg. das Salz eines Azophenols, in neutraler oder saurer Lsg. ein Phenylhydrazon von Chinon:

$$C_6H_5N:NC_6H_4ONa \text{ und } HClC_6H_5NH\cdot N:C_6H_4:O.$$

Das trockene Na-Salz ist orange, das trockene HCl-Salz tief pupurrot.

3. Änderung der Farbe eine Begleiterscheinung der Dissoziationsänderung. Vf. zieht zur Erklärung die Theorie der Pseudoverbb. von Hantzsch heran. Viele Säuren können als freie Säuren nicht existieren, sondern wandeln sich sofort in die betreffenden Pseudosäuren, die nicht diss. können, um, während die Alkalisalze von den echten isomeren Säuren abstammen. Beim Phenolphthaleïn herrscht das Gleichgewicht:

$$\underset{\text{Pseudosäure, farblos}}{\underline{OCOC_6H_4}C(C_6H_4OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{echte Säure, gefärbt}}{HOOCC_6H_4C(C_6H_4OH):C_6H_4:O.}$$

Da erstere stabiler ist, ist in einer reinen Lsg. fast nur erstere vorhanden. Die geringe Menge der zweiten ist spurenweise diss. Wenn aber NaOH hinzukommt, so bildet sich das diss. Na-Salz der zweiten, die undiss. Moll. der Säure verschwinden, und demgemäß geht obige Rk. immer weiter von links nach rechts vor sich, bis fast keine Moll. der Pseudosäure mehr vorhanden sind, sondern alles in die rote Modifikation umgewandelt ist. Der Vorgang ist ganz ähnlich demjenigen der CO_2-Neutralisation:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH = Na^{\cdot} + HCO_3{}' + H_2O.$$

4. Die Empfindlichkeit der Indikatoren. Die Dissoziationstheorie hat hierfür eine vollkommen exakte Erklärung. Die Empfindlichkeit hängt nur von der Konz. der gefärbten Anionen des Phenolphthaleïn, C_L, ab und diese wieder von der Diss-konst. K:

$$K C_{LH} = C_L \cdot C_H$$

(C_H ist Konz. des $H^{\cdot}$, C_{LH} die der undiss. Moll.) Ist K klein, und kommt die Säure mit einer schwachen Base zusammen, so stört die erhebliche Hydrolyse des neuen Salzes, ist K nicht klein, wie bei der Methylorange, so kann man damit wohl schwache und starke Basen titrieren, aber keine schwachen Säuren, denn diese treiben die stärkere Methylorange nicht aus ihren Salzen aus. Diese Ableitung gilt mit geringer Änderung auch für die Auffassung der Chromophortheorie. Ist C_{QH} die Konz. der Chinon-, C_{LH} die der Lactonform, so gilt für die zuletzt genannte Rk-gleichung:

$$C_{QH} = k \cdot C_{LH}.$$

QH ist diss., seine Diss-konst. also

$$C_Q \cdot C_H = K' \cdot C_{QH}.$$

Daraus ergibt sich

$$C_Q \cdot C_H = K' k \cdot C_{LH},$$

d. h. es tritt statt der Diss-konst. K das Produkt aus Diss-konst. der QH-Form und der Beständigkeitskonst. von LH ein. Es ist das die analoge Gleichung, wie sie für CO_2 oder NH_3 in Lsg. gilt. Wahrscheinlich ist die Diss-konst. des Phenolphthaleïn in Chinonform gar nicht so klein, ebenso wie die Diss-konstt. von NH_4OH und H_2CO_3 nicht klein sind, sondern nur wegen der geringen Beständigkeit der Hydratformen klein scheinen. Hieraus erklärt sich ferner, daß Stoffe, wie Rosanilin, als Indikatoren nicht brauchbar sind, wiewohl sie ebenfalls beim Neutralisationspunkt ihre Farbe ändern. Einmal sind sie meist zu starke Basen, aber daß man unter ihnen überhaupt

keine geeigneten Indikatoren findet, liegt daran, daß die Rk-gschw. bei der Umformung zu klein ist, während sie beim Phenolphthaleïn genügt, zumal sie bei letzterem durch die Anwesenheit von $H^{\cdot}$ und OH' katalytisch beschleunigt wird. — In ganz ähnlicher Weise ergibt sich für Methylorange die Gleichung:

$$C_Q \cdot C_{OH} = K \cdot k \cdot C_{AzOH},$$

wenn C_{AzOH} die Konz. der undiss. Azoform ist. Die Chinonform ist eine schwache Base und ihre Salze mit schwachen Säuren sind deshalb stark hydrolytisch zerfallen. Wahrscheinlich ist auch nicht die Diss-konst. der Q-Form K, sondern k klein. Die bekannte Tatsache, daß in kochendem reinen Wasser dieselbe Konz. des NH_3 noch Rotfärbung verursacht, wo bei der Titration mit HCl die Lsg. noch farblos bleibt, ist dadurch zu erklären, daß durch das NH_4Cl die Diss. des NH_4OH zurückgedrängt wird. Es entsteht dabei NH_3. — Man sieht, daß die Auffassung des Vf. nicht eine der Ostwaldschen Indikatorentheorie entgegenstehende, sondern eine Ergänzung dazu ist.

Wir berichteten im Vorjahre[1] über eine Arbeit von Kremann, in der er unter anderem aus seinen qualitativen Überführungsversuchen den Schluß zog, daß Methylorange in saurer Lsg. Kationen in merklicher Menge nicht bilden kann. G. Bredig weist nun in einer Antwort an Kremann Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche[2] darauf hin, daß das Resultat bereits bekannt war, daß man im übrigen durch qualitative Überführungsversuche in diesem Falle über den Zustand der Methylorange in Lsg. nichts schließen kann, da die Methylorange wahrscheinlich ein Zwitterion bildet, das nicht wandern kann. Überhaupt solle man qualitative Überführungsversuche mit Vorsicht zu Schlüssen über den Zustand in Lsg. verwenden, wenn sie nicht durch andere physikalisch-chemische Untersuchungen ergänzt werden, wie z. B. Kremanns Schluß, Chromoxyd und Zinkoxyd seien in Alkalien nicht kolloidal, sondern als Anion gelöst, weil sie zur Anode wandern, nicht durch solche Überführungsmessungen zu beweisen ist, da ja Kolloide ebenfalls und zwar je nach dem Lsg-mittel in versch. Richtung wandern können.

Darauf erwidert R. Kremann[3] in einer gleichnamigen Arbeit: wenn man annimmt, daß das Kation der Methylorange durch Anlagerung von $H^{\cdot}$ an das gefärbte Küstersche Zwitterion zustande kommt, $'RH^{\cdot} + H^{\cdot} = HRH^{\cdot}$, so muß, auch wenn das Kation farblos ist, die gefärbte Schicht der Kathode zuwandern, da in dem Maße, wie

1) Jahrb. **9**. 232. 2) Z. anorgan. Chem. **34**. 202—204. 3) Ib. **35**. 48—54.

das ungefärbte Ion in die methylorangefreie Lsg. kommt, eine Diss. (obige Gleichung von rechts nach links) stattfindet. Gegenüber der Warnung Bredigs, qualitativen Überführungsversuchen für Konstitutionsbestimmungen kein allzu großes Gewicht beizulegen, bemerkt Vf., daß man Überführungsversuche für die Bestimmung des Vorzeichens eines Ions wohl verwenden kann. Die Überführung des Zinkoxyds und Chromoxyds in alkalischer Lsg. ist erheblich größer, als man sie sonst bei Kolloiden findet; dazu kommt, daß beide Oxyde in alkalischer Lsg. entgegen Versuchen von Herz durch Pergamentmembranen hindurchdiffundieren, woraus hervorgeht, daß sie nicht nur kolloidal gelöst, sondern jedenfalls auch Anionenbildner sind.

Über die Farbe wässeriger Methylorangelösungen und die Änderung derselben durch Säure hat P. Vaillant[1] spektroskopische Versuche gemacht. Wenn die Farbenänderung der Methylorange bei der Titration einer Änderung des Diss-zustandes zuzuschreiben wäre, wie sowohl die Theorie von Ostwald wie die von Küster annimmt, so müßte der Absorptionskoeffizient der Methylorangelsgg. sich durch Verd. ändern. Vf. bestimmte die Absorption für versch. Wellenlängen und die Leitff.:

Verdünnung Liter-g/Äq.	Molekul. Leitfähigkeit bei 25°	Absorptionskoeffizienten $\lambda_1 = 550 \mu\mu$	$\lambda_2 = 546 \mu\mu$	$\lambda_3 = 542 \mu\mu$
500	0,202	630 + 9	840 + 15	1136 — 18
1 000	0,232	630 + 5	840 — 9	1136 + 12
2 000	0,260	630 — 14	840 — 37	1135 — 28
4 000	0,284	630 + 2	840 + 32	1136 + 23
8 000	0,301	630 + 6	840 + 13	1136 + 27
16 000	0,314	830 — 9	840 — 14	1136 — 15.

Man sieht, daß die Koeffizienten um die Mittelwerte 630, 840 und 1136 unregelmäßig schwanken. Die Leitff. sind beträchtlich, mehr als die Hälfte von HCl, viermal so groß als von CH_3COOH (den Werten liegt also vermutlich die Kohlrauschsche Einheit $\times 10^{-3}$ zugrunde). Die Diss. in geladene Ionen muß also beträchtlich sein. Ferner scheint es, daß Moll. und Ionen der Methylorange dieselbe gelbe Farbe haben. Die Änderung des Absorptionskoeffizienten durch Säurezusatz strebt mit wachsendem Säuregehalt einem Maximum zu, das von der Natur der Säure unabhängig ist, aber um so schneller erreicht wird, je stärker die Säure ist. In einer Lsg. von $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Methylorange wird der Grenzwert erreicht durch 0,0005 n. H_2SO_4 und 0,5 n. CH_3COOH. Daß schwache Säuren oft

1) C. r. **137**. 849—851.

nicht wirken, liegt an ihrer Unlöslichkeit (?), denn $B(OH)_3$ tut es in bei 100° gesättigter Lsg. (10 n.). Folgendes sind die Absorptionskoeffizienten für dieselben Wellenlängen bei Säurezusatz:

Konzentration der Mythylorange $5 \cdot 10^{-5}$.

	Liter pro Gramm/Äquivalent der fremden Säure	Absorptionskoeffizienten λ_1	λ_2	λ_3
H_2SO_4	2000	5 900	7 200	8 470
H_2SO_4	200	9 970	12 500	15 270
H_2SO_4	0,2	9 730	12 270	15 000
HCl	2000	4 570	5 470	6 830
HCl	200	7 630	10 030	12 700
HCl	0,2	9 830	12 770	15 070
HNO_3	0,2	10 030	12 200	15 370
CH_3COOH	2	8 000	10 830	13 200
CH_3COOH	0,2	10 330	12 700	15 430

Vf. meint, daß man diese Ergebnisse nur erklären kann, wenn man annimmt, daß durch den Säurezusatz mol. Änderungen der Methylorange hervorgerufen werden. Die Konstanz von λ bei der Verd. stehe mit der Theorie von Ostwald, die große Leitf. der reinen Lsg., sowie die sehr viel größere Absorption nach Säurezusatz stehen mit der Zwitteriontheorie von Küster im Widerspruch. Ebenso verhalten sich alkoholische Lsgg. Dampft man eine alkoholische Lsg. von Methylorange mit HCl ein, so bekommt man rote Kristalle der umgelagerten Methylorange. Vgl. die Arbeit von Stieglitz S. 291.

In der Literatur findet man die Angabe, daß Lsgg. von NH_4Cl blaues Lackmuspapier rot färben. C. Reichard (Über die saure Reaktion der Ammoniumsalze gegen den blauen Lackmusfarbstoff[1]) fand, daß dies nicht der Fall ist, wenn man Lsgg. aus reinem NH_3-Salz und frischgekochtem Wasser benutzt. Das Papier bleibt blau, wird aber, wenn man es an die Luft bringt, allmählich rot. Alkalisalze zeigen keinen derartigen Vorgang. Ammoniumoxalat rötet das Lackmuspapier langsamer und schwächer als die Haloidsalze. Die Erscheinung dürfte daher rühren, daß die NH_4-Salze spurenweise hydrolytisch zerfallen sind, und daß NH_3 an der Luft verdampft, wodurch das Gleichgewicht gestört und Anlaß zu einem weiteren hydrolytischen Zerfall gegeben wird. Es bleibt dann Säure auf dem Papier zurück, und diese wirkt um so intensiver rotfärbend, je stärker sie ist, also mehr bei Haloidsalzen als bei Oxalsalzen.

Ostwald hat an Permanganaten und Salzen des p-Rosanilins qualitativ das Gesetz bestätigt, daß völlig diss. Elektrolyte von gleicher

1) Chemikerz. **27.** 1105—1106; Chem. Centr. **1903.** II, 1410.

Konz., die alle dasselbe gefärbte Ion enthalten, während ihr anderes Ion ungefärbt ist, dasselbe Absorptionsspektrum besitzen. P. Vaillant setzt in einer Untersuchung (Spektrophotometrische Studie an einigen Elektrolyten in Lösung[1]) die Arbeit von Ostwald, sowie die späteren Veröffentlichungen von Machianini, Wagner und Donald über die Farbe der Ionen fort. Er bestimmte die Absorptionskoeffizienten mittels eines App. von Gouy. Benutzt wurde möglichst homogenes Licht wechselnder Wellenlänge und wäss. Lsgg. sowie Lsgg. in organischen Fll. Die Messungen wurden durch Leitf-bestimmungen ergänzt. Die untersuchten Salze waren K-, Ba- und Zn-Permanganat, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, Cu-Acetat, $CuCl_2$, $CuBr_2$, ferner $Co(NO_3)_2$ und $CoCl_2$. Einige Einzelresultate sind folgende: Die Permanganate besitzen bei völliger Diss. vollkommen gleiche Absorptionskoeffizienten. $CuSO_4$ hat in Methylalkohol und Glyzerin (+ Wasser) die Formel $CuSO_4 4H_2O$. Eisessig verändert die Diss. des Cu-Acetats nur wenig, doch wird die Farbe infolge Wasserentziehung in grün umgewandelt. Fügt man dem gefärbten Elektrolyten einen ungefärbten zu, z. B. ein Chlorid dem $CuCl_2$, so wirkt dieser zunächst erniedrigend auf den Diss-grad und entzieht dem Salz Hydratwasser. Die beiden Wirkungen sind unabhängig voneinander; die zweite hängt von der Tendenz des zugefügten Elektrolyten, selbst Hydrate zu bilden, ab, die erstere natürlich nur von der Ionenkonz. Setzt man Elektrolyte hinzu, die weder Hydrat bilden, noch erniedrigend auf den Diss-grad wirken, so wird die Farbe nicht geändert. $CuBr_2$ kann sowohl als grünes Tetrahydrat wie auch als blaues Anhydrid in Lsg. existieren. $CoNO_3$ existiert in Lsg. als Sechshydrat, ein anderes zugesetztes Nitrat erniedrigt lediglich den Diss-grad. In konz. Lsgg. geht das rote Sechshydrat des $CoCl_2$ auch ohne Zusatz fremder Nitrate in das blaue Zweihydrat über. Dasselbe geschieht durch Eisessig. Zusatz von HCl scheint die Bildung des Monohydrates zu veranlassen, setzt man organische Lsg-mittel hinzu, so nimmt das Molekül einen ganz bestimmten Hydratationszustand an. Glyzerin wirkt z. B. stärker wasserentziehend als Alkohol. Meist ist das Hydrat in rein organischen Lsgg. wasserärmer als in wäss. Lsgg. Zu bemerken ist, daß die Resultate vollkommen mit der Diss-theorie in Einklang zu bringen sind.

Dasselbe Thema behandelt A. Pflüger in der Arbeit Über die Farbe der Ionen[2]. Vaillant hat an Cu- und Co-Salzen die gesetzmäßige Änderung der Absorption mit dem Diss-grad nachgewiesen.

---

1) Ann. chim. phys. **28.** 213—279. 2) Ann. Phys. **12.** 430—438.

Vf. untersuchte $^1/_{5000}$ n. Lsgg. folgender Permanganate: Ba, Cd, Cu, K, Li, Co, Zn, NH_4, Al, Mg, Ni. Alle zeigten dieselbe Absorption bei einer Wellenlänge von 576 $\mu\mu$. Da die Permanganate sehr schmale Absorptionsstreifen haben, so ist es nicht leicht, an ihnen den Einfluß des Diss-grades, wie er sich aus den Leitf-messungen berechnet, zu ermitteln. Versuche an den Permanganaten von Na, K und Ba in größeren Konzz. ergaben eine gleiche Absorption, wiewohl die Diss-grade versch. sind. Es folgt daraus, daß das Ion MnO_4' im Mol-verbande dieselbe Absorption bewirkt wie im freien Zustande. Salze des p-Rosanilins, und zwar schwefel-, salpeter-, essig-, benzoë-, salicyl-, unterschwefel-, milchsaures, hatten sowohl bei $^1/_{6000}$ als bei $^1/_{100000}$ n. Konz. gleiche Absorptionen. Ostwald hat geringe Unterschiede gefunden und diese auf Hydrolyse zurückgeführt. Wahrscheinlich ist Lichtempfindlichkeit die Ursache der Unterschiede.

Walter Noël Hartley[1] wendet sich in einer Arbeit Über die bei einigen Kobaltsalzen beobachteten Farbenveränderungen gegen Einzelheiten der über dasselbe Thema veröffentlichten Untersuchung von Donnan und Basset[2], die aus den Farbenveränderungen bei Zusatz gleichioniger Salze und bei Temp-erhöhung, besonders aber aus Überführungsmessungen geschlossen hatten, daß die Lsgg., welche das Co in einem Komplex enthalten, blau, diejenigen, die es als $Co^{\cdot\cdot}$-Ion enthalten, rosa sind. Vf. hält an der veralteten Hypothese fest, daß hydrierte Salze in hochkonz. Lsgg. existieren und durch Temp-erhöhung Diss. erleiden können. Dies erkläre sämtliche Erscheinungen. Ref. ist aber nicht klar geworden, wie die Erklärung beschaffen ist, besonders wie Vf. das Verhalten bei der Stromleitung erklären will, daß in blauen Lsgg. das Co stets zur Anode, in rosa Lsgg. zur Kathode wandert.

Über die Farbe der Jodlösungen und ihre Ursachen sind zwei Arbeiten erschienen. Die Erscheinung, daß Jodlsgg. je nach der Natur des Lsg-mittels verschieden gefärbt sind, hat man durch eine versch. Mol-größe des gelösten Jods zu erklären gesucht, doch haben Mol-gewichtsbestimmungen die Unrichtigkeit dieser Erklärung ergeben. A. Lachmann[3] hat eine sehr große Anzahl von Lsg-mitteln untersucht und gefunden, daß gesättigte organische Verbb. das Jod zu einer violetten, ungesättigte Verbb. aber zu einer braunen Lsg. auflösen; in der ersten violetten Gruppe befinden sich Kohlenwasserstoffe, ihre Chlor- und Bromderivate, merkwürdigerweise auch

1) J. Lond. Chem. Soc. **83**. 401—405; Proc. Chem. Soc. **19**. **49**.
2) Jahrb. **9**. 169. 3) J. Am. Chem. Soc. **25**. 50—55.

die Nitroverbb.; alle anderen Sauerstoffverbb. geben braune Lsgg. Da J_2 in Gasform violett ist, so ist anzunehmen, daß die violetten Verbb. einfache Lsgg., die braunen dagegen Verbb. sind. Fügt man der violetten Jodlsg. in Chloroform Alkohol zu, so addiert dieses das Jod, und die Lsg. wird braun.

% Alkohol . .	0	0,1	0,2	0,4	3,5
Farbe	Violett	Violett	Rotviolett	Rot	Braun.

Die merkwürdige Ausnahme bei den Nitroverbb. soll eingehender studiert werden.

Zu einem ähnlichen Resultat kommt D. Strömholm in einer Veröffentlichung Über Molekularverbindungen von Jod[1]. In denjenigen Lsg-mitteln, in denen sich Jod mit brauner Farbe löst, wie Wasser, Alkohol und Äther, ist das Jod als Additionsprodukt mit dem Lsg-mittel vorhanden. Rote oder violette Jodlsgg. enthalten dagegen nicht in nachweisbarem Grade Additionsprodukte.

Im Anschluß an eine Untersuchung von Vorländer und Mumme über organische Additionsvorgänge bespricht D. Vorländer die Farbänderung bei Additionsvorgängen[2]. Dieselben sind in der organischen und anorganischen Chemie viel beobachtet, so daß man auch bei den ungesättigten Ketonen die durch Anlagerung von Säuren auftretenden Farbänderungen nicht als Folge der Salzbildung, d. h. nicht als „Halochromie“ aufzufassen braucht. Auch mit der elektrolytischen Diss. brauchen die Änderungen nicht erklärt zu werden, sondern sie sind eine Folge der Änderung des Sättigungszustandes solcher Elemente, die ihre Wertigkeit ändern können im Molekül. Vf. glaubt z. B., daß das Cu im wasserfreien Sulfat einen anderen Sättigungszustand hat, als in wäss. Lsg., d. h. als Hydrat. Beim Amidoazobenzol müßte, wenn die rote Farbe der Säurederivate dem Ion Ammoniumazobenzol eigentümlich wäre, auch das Trimethylammoniumazobenzol rot gefärbt sein, was aber nicht der Fall ist. Man muß unterscheiden zwischen

$$R\cdot\ddot{N}H_2 + HCl \underset{}{\overset{\text{Addendendiss.}}{\rightleftarrows}} R\cdot NH_3Cl \overset{\text{elektrolytischer Diss.}}{\rightleftarrows} R\cdot NH_3^{\cdot} + Cl'.$$

Nur erstere bedingt Änderung des Sättigungszustandes und der Farbe. Infolgedessen wird das Dimethylamidoazobenzol auch in Lsg-mitteln von keiner Diss-kraft, wie Benzol, Ligroïn, Chloroform usw. durch HCl momentan gefärbt. Vf. stellt eine vorläufige Theorie auf, da Strukturformeln irgend welcher Art die Beobachtungen nicht erklären können. Er betrachtet den versch. Sättigungszustand als

1) Z. physik. Chem. **44**. 721—732. 2) Ber. chem. Ges. **36**. 1485—1490.

Äußerung der versch. Kapazität der Elemente und Elementgruppen für positive und negative Elektrizität. Eine Addition kann entweder darauf beruhen, daß die Kraftlinien von einem zum andern Körper gehen (in der Figur durch punktierte Linien markiert), wie in Fig. 34 der Übergang von *A* zu *B*, oder daß die beiden Stoffe sich berühren und Neutralisation stattfindet (*A*→*C*). Im ersteren Falle bleiben sie durch ein Dielektrikum getrennt, und die Elektrizität verdichtet sich an einer kleinen Stelle auf den einzelnen Elementen, wodurch große Spannungen entstehen. Qualität und Quantität der Ladungen und somit die Eigenschaften der ungesättigten Verbb. hängen nicht von einzelnen Doppelbindungen oder Elementen ab, sondern von dem Zusammenwirken sämtlicher Elemente; Zu- und Abnahme des Energieinhaltes derjenigen Elemente, die die Addition vermitteln, bedinge Färbung (*A*→*B*) oder Entfärbung (*A*→*C*). *C* ist beständig, *B* kann durch einen dritten Stoff leicht zerlegt werden. Das Dielektrikum, d. h. das Lsg-mittel, muß auf den Zusammenhalt von Einfluß sein, bei den Stoffen *B*, keinen Einfluß haben bei *C*. Hinzukommen von neuen, positiven oder negativen Addenden kann *A* in *B* umwandeln, d. h. Entfärbung verursachen. Vf. bespricht, von dieser Theorie ausgehend, einige Additionserscheinungen der organischen Chemie.

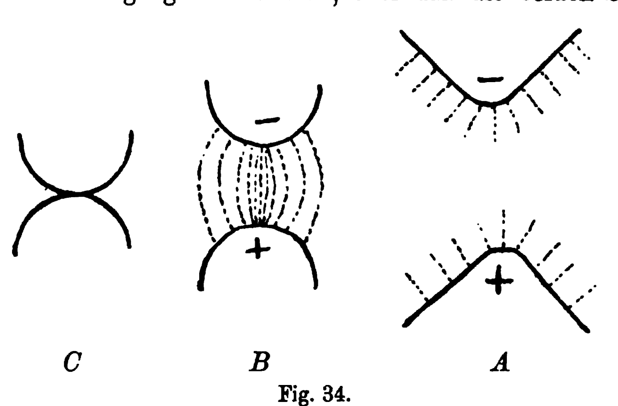


Fig. 34.

Dielektrische Leitfähigkeit.

K. Tangl[1] hat die Änderung der DC einiger Flüssigkeiten mit der Temperatur untersucht. Lsg-mittel scheinen, wie Walden und Centnerszwer an SO_2 gefunden haben, bei der kritischen Temp. ihre Diss-kraft, die ja nach der Nernst-Thomsonschen Regel mit der DC qualitativ zusammenhängt, einzubüßen. Vf. bestimmt mit Hilfe der Nernstschen Methode die DC von Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform zwischen 20° und

1) Ann. Phys. **10**. 748—767.

180°; bei Äther konnte die Messung bis 200°, also bis über den kritischen Punkt[1], fortgesetzt werden. Die DC nehmen in dem betrachteten Temp-intervall fast linear ab, doch gibt eine zweikonst. Interpolationsformel die Beobachtungen noch besser wieder. Die DC von Äther nimmt in der Nähe des kritischen Punktes rapide ab. Nur für Xylol und Toluol ist der Temp-koeffizient der durch die Clausius-Mossottische Formel geforderte. Bei den übrigen Substanzen weichen die nach dieser Formel berechneten Werte (soweit die Dichten gemessen sind) von den beobachteten um 5—17% ab.

In einer zum großen Teil S. 209—217 besprochenen Arbeit Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel hat P. Walden[2] die DC von etwa 50 organischen Substanzen nach der Drudeschen Methode gemessen[3]. Die DC ist eine starke konstitutive Eigenschaft. Ein Parallelismus mit anderen Eigenschaften ist häufig deutlich; so nimmt mit abnehmender DC in homologen Reihen auch die absolute Wärmeleitf. $\varkappa$ und der kritische Druck π ab, während die van der Waalssche Konst. a und das Mol-vol. v zunehmen. Überhaupt entsprechen im allgemeinen großen Werten von DC auch große $\varkappa$-π-Werte und kleine a-v-Werte und umgekehrt. Bekanntlich bewirkt die Einführung von OH-Gruppen in einen Kohlenwasserstoff eine starke Vergrößerung der DC. Ähnlich wie OH wirken auch NO_2, CN, CNS, OH, NCS, z. B.:

	CH_3NCS	CH_3OH	CH_3CNS	CH_3CN	CH_3NO_2
DC . . .	19,7	32,5	35,9	35,8	38,2

Ebenso erfolgt eine Vergrößerung der DC beim Übergang von der freien Säure zu -chloriden, -anhydriden, -amiden, z. B.:

	CH_3COOH	CH_3COCl	$(CH_3CO)_2O$	CH_3CONH_2
DC	6,46	15,5	17,9	59,2

Durch Einführung mehrerer dielektrisierender Radikale kann die DC noch weiter vergrößert werden, z. B. $CH_3OH = 32,5$, $NC\text{-}CH_2\text{-}OH = 67,9$, so daß man synthetisch Substanzen mit sehr hohen DC herstellen kann. (Damit hört das Wasser auf, in dielektrischer Hinsicht eine bevorzugte Stelle einzunehmen.) Doch läßt sich ein quantitatives Gesetz, nach dem sich die Zunahme der DC berechnen ließe, noch nicht angeben. Nur eine Beziehung ist ziemlich streng erfüllt, die Einführung der ersten CH_2-Gruppe in eine Substanz mit hoher DC erniedrigt die DC um etwa 50 Einheiten.

1) Vgl. P. Eversheim, Jahrb. 9. 236.
2) Z. physik. Chem. 46. 168—188.
3) Vgl. die Tabelle S. 210.

E. Marx[1] beschreibt eine Methode, die dazu dienen kann, die Dispersion der DC zu beobachten. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die Schwingungszahl eines aus einem Kondensator und einem nahezu geschlossenen Drahtviereck bestehenden elektrischen Schwingungssystems läßt sich aus der Kapazität des Kondensators und der Selbstinduktion des Schließungskreises leicht berechnen. Ersetzt man das Zwischenmedium des Kondensators durch versch. Dielektrika, so sind deren DC den Schwingungszahlen umgekehrt proportional. Es handelt sich also nur darum, diese Schwingungszahl genügend genau zu bestimmen. Statt der sonst üblichen Resonatormethode benutzt Vf. hierzu die Tatsache, daß bei einem verzweigten Stromkreise, der in einem Zweige nur Wid., im anderen auch Selbstinduktion enthält, das Verhältnis der Stromstärken in den beiden Zweigen von der Schwingungszahl abhängig ist. Die Stromstärken werden gemessen durch die EMK von zwei Thermoelementen, die in die beiden Zweigleitungen eingeschaltet sind, und werden durch Änderung des Wid. in einem Zweig einander gleich gemacht, was mit Hilfe eines hochempfindlichen Differentialgalvanometers konstatiert wird. Dann kann man aus den Werten der Widd. und Selbstinduktionskoeffizienten die Schwingungszahl berechnen und daraus die DC. Dem „Indikator" werden die Schwingungen durch zwei an zwei Punkten des primären schwingenden Systems angelegte Drähte zugeführt. Die Methode ist brauchbar für Wellenlängen von etwa 10 m an aufwärts; leider versagt sie für kürzere Wellen, wo die Untersuchungen das größte Interesse bieten würden. Messungen an Petroleum, Benzol und Wasser zeigen, daß in dem betrachteten Gebiet von etwa 10—35 m Wellenlänge die DC konst. sind, die drei untersuchten Substanzen also keine Dispersion zeigen. Damit ist das früher[2] vom Vf. aufgestellte Gesetz, nach dem die DC des Wassers Maxima haben sollte, die in Abständen von zwei Oktaven aufeinander folgen, zunächst für diese langen Wellen als nicht gültig erwiesen. Vf. glaubt auch, daß es für kürzere Wellen nicht gelten wird, sondern daß das Wasser dort normale Dispersion zeigt, in Übereinstimmung mit früheren Messungen von Drude. Die früher konstatierten Maxima glaubt Vf. aus den Beobachtungsfehlern erklären zu sollen, die bei der Verschiedenheit der für versch. Wellenlängen von versch. Beobachtern benutzten Methoden unvermeidlich sind.

1) Habilitationsschrift, Leipzig 1903; Ann. Phys. **12**. 491—534; Physik. Z. **4**. 531—532.

2) Gött. Nachr. 1898. Heft 2, S. 1; Wied. Ann. **66**. 604 (1898).

M. v. Pirani[1] bestimmt die DC von festen Körpern nach der Starkeschen Einsenkmethode in der Nernstschen Brückenkombination. In einem Fl-kondensator bewirkt das Einsenken eines festen Körpers zwischen den Kondensatorplatten nur dann keine Änderung der Kapazität, wenn die DC des festen Körpers gleich der der Fl. ist. Die DC der Fl. wird nun durch Mischen (Benzol und Nitrobenzol) so lange geändert, bis das Einschieben des festen Körpers einmal eine Verkleinerung, einmal eine Vergrößerung der Kapazität bewirkt. Durch Interpolation zwischen den Werten der betr. beiden Mischungen wird die gesuchte DC gefunden. Untersucht wurden Jenenser Gläser, Kristalle und einige andere häufig Verwendung findende Materialien. Die Resultate stimmen mit denen früherer Beobachter befriedigend überein bis auf Diamant, für den Vf. $\varepsilon = 16{,}5$ findet, gegen 5,5 bei W. Schmidt[2].

A. Wüllner und M. Wien[3] haben die Änderung der DC des Glases mit dem Druck gemessen. Aus früheren Versuchen über die Elektrostriktion des Glases[4] vermochten die Vff. mit Hilfe gewisser theoretischer Betrachtungen die Änderung der DC des Glases zu berechnen, wenn das Glas in Röhrenform einem senkrecht zu den Kraftlinien wirkenden Zuge ausgesetzt wurde. Die Beobachtung der DC erfolgte in einer Wechselstrombrücke mit Wellensirene und hochempfindlichem Vibrationsgalvanometer. Es wurden nur die Änderungen der DC beobachtet; diese Änderungen waren sehr klein, bei Belastungen von einigen 100 kg nur einige $^1/_{10}$ pro Mille. Die Übereinstimmung der beobachteten Werte mit den berechneten muß bei Berücksichtigung der sehr kleinen Abweichungen als eine recht gute bezeichnet werden. Bei einem Zuge von 1 Dyne pro qcm Querschnitt ergaben sich Änderungen der DC von $-1{,}4$ bis $-7{,}0 \times 10^{-13}$.

R. Gans[5] hat die Volumänderung von Gasen durch dielektrische Polarisation untersucht. Die Frage, ob Gase die Erscheinung der Elektrostriktion zeigen, d. h. ob sie im elektrischen Felde eine Druck- bezw. Vol-änderung erfahren, ist mehrfach experimentell und theoretisch behandelt worden, aber die Beobachtungen gaben keine sicheren Resultate und auch die theoretischen Berechnungen wichen voneinander ab. Vf. zeigt nun, daß die gegen eine von Lippmann aufgestellte Formel

1) Berliner Dissert.
2) Ann. Phys. **9**. 919 (1902); Jahrb. **9**. 238.
3) Ann. Phys. **11**. 619.
4) Ann. Phys. **9**. 1217 (1902).
5) Ib. **11**. 797—814.

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}\frac{\zeta^2}{p} \quad (\zeta = \text{Feldstärke})$$

gemachten Einwände von Bos und Drude nicht richtig sind, und leitet aus der Maxwellschen Theorie eine der Lippmannschen ganz analoge Formel:

$$p = p_0 - \frac{\varepsilon - 1}{8\pi}\zeta^2$$

ab, die er experimentell zu prüfen sucht. Das zu untersuchende Gas befindet sich zwischen zwei konzentrischen Kugelschalen, deren Potentialdifferenz gemessen wird; die Änderung des Gasdrucks wird an einer äußerst empfindlichen Manometereinrichtung abgelesen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Reibung der Manometerfl. an den Wänden der Kapillare eine Verkleinerung der Verschiebungen des Meniskus bewirkt (dieser Einfluß wird experimentell untersucht), findet der Vf. eine mit der theoretischen Berechnung der Größenordnung nach übereinstimmende Vol-änderung.

Chemische und elektrische Energie.

Theorie der Stromerzeugung.

Allgemeines. — Nernst hat schon 1892 gezeigt, daß an der Trennungsfläche zweier verschiedener, nichtmischbarer Lösungsmittel, in denen sich ein und derselbe gelöste Elektrolyt verteilt hat, eine Potentialdifferenz auftritt. J. J. van Laar[1] leitet für dieses Potential Δ die exakte Theorie ab; als Beispiel dient der Verteilung von KCl zwischen zwei Lsgsmittel A_1 und A_2. Zunächst bestätigt die Betrachtung des thermodynamischen Potentials, daß, wenn Verteilung der nichtdiss. Moll. erreicht ist, stets eine Potentialdifferenz vorhanden sein muß. Zerlegt man das thermodynamische Potentiale in die Summanden $\mu' + RT \log c$, so ergibt sich die Gleichung

$$\Delta = \frac{1}{2\varepsilon}[(\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2} + \mu'_{K_1})].$$

ε ist die Äquivalentladung. In verd. Lsgg. ist μ' unabhängig von der Konz., also auch Δ. Sind K_K und K_{Cl} die Teilungskoeffizienten der Ionen, so erhält man, wenn man setzt

1) Versl. d. K. Ak. van Wet. **11.** 485—492 (1902/03); Beibl. Ann. Phys. **27.** 866.

$$\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1} = RT \ln K_k \text{ und } \mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1} = RT \ln K_{Cl}$$

leicht die Formel in der Nernstschen Gestalt. Ferner ergibt sich

$$\left(\frac{c_{K_1}}{c_{K_2}}\right)^2 = K_K \cdot K_{Cl}.$$

Sind die Totalkonzz. in den beiden Lsg-mitteln c_1 und c_2 bekannt, so kann man die Konzz. der Ionen mittels des aus Leitf-messungen gewonnenen Diss-grades berechnen. Wenn man Δ bestimmt, so kann man K_K und K_{Cl} berechnen. Sind diese beiden Verteilungskoeffizienten der Ionen gleich, so wird $\Delta = 0$. Der Einfluß der Konz. läßt sich noch genauer berechnen, wenn man die van der Waalsche Gleichung als auch für flüssige Phasen gültig annimmt. Es ergibt sich allgemein, daß sich Δ bei starker Diss. quadratisch mit c ändert.

In einer folgenden Arbeit Über das elektromotorische Verhalten von Amalgamen und Legierungen[1] wendet J. J. van Laar obige Betrachtungen auf den Fall eines Amalgams aus zwei vollkommen mischbaren Metallen mit einem Elektrolyten, der die Ionen beider Metalle enthält, an. Er gelangt so zu der Formel:

$$\frac{RT}{\nu_1 \varepsilon} \ln \frac{k_1(1-x)}{c_1} = \frac{RT}{\nu_2 \varepsilon} \ln \frac{k_2 x}{c_2},$$

$\frac{k_1}{c_1}$ resp. $\frac{k_2}{c_2}$ vertritt den Quotient „Lsg-tension k durch osmotischen Druck" in der Nernstschen Formel. $1-x$ und x, die in der einfachen Nernstschen Formel nicht stehen, bedeuten die Mengenverhältnisse der beiden Metalle im Amalgam. Sind die Valenzen gleich, die Konz. = 1 und die Temp. 18°, so erhält man für das Potential zwischen Metall und Elektrolyt die Gleichung:

$$\Delta_{18^0} = \frac{0{,}0578}{\nu} \log[k_1(1-x) + k_2 x].$$

k_1 und k_2 sind nur in sehr verdünnten Lsgg. unabhängig von x, stets aber Funktionen von T. Sieht man von dieser Abhängigkeit ab und betrachtet einen Fall, wo die Lsg-tensionen sehr versch. sind, z. B. Sn und Hg, wo nach Wilsmore $\Delta_1 = -0{,}085$, $\Delta_2 = -1{,}027$ und daher $k_1 = 10^{-3}$ und $k_2 = 10^{-35{,}6}$ wird, so ist die Kurve, die die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Zus. des Amalgams darstellt, zwischen $x = 0$ bis $x = 0{,}999$ eine horizontale, d. h. das Potential bleibt konstant; bei weiterem Steigen von x geht die Kurve steil nach unten. Bei dieser Rechnung ist von der Abhängigkeit der K-Werte von x abgesehen. Vf. stellt weitere Berechnungen an,

1) Versl. d. K. Ak. van Wet. 11. 558—576 (1902/03); Beibl. Ann. Phys. 27. 867.

indem er auch die Änderung von k mit x einführt und die van der Waalsche Gleichung benützt. Wenn k_1 und k_2 nicht sehr versch. sind, z. B. bei Sn und Pb, wo $k_1 = 10^{-3}$, $k_2 = 10^{-4,5}$ ist, so sind die Kurven $\Delta = f(x)$ und $\Delta = f(c_2)$ in ihrer ganzen Ausdehnung gekrümmt. Die Formel, die Vf. hierfür abgeleitet hat, bestätigt sich zwischen den Grenzen $1-x = 10^{-5}$ und 10^{-2}.

In einer Arbeit Chemisches Potential und elektromotorische Kraft[1] veröffentlicht Wilder D. Bancroft einen Auszug aus einem Briefwechsel mit Gibbs, der die Beziehung zwischen der Gibbsschen Formel des Chemischen Potentials mit der Nernst-Planckschen Gleichung betrifft. Aus der Gibbschen Gleichung nach der die Potentialdifferenz einer Zelle gleich dem elektrochemischen Äquivalent des umgesetzten Stoffes multipliziert mit dem Abfall des „chemischen oder inneren Potentials“ ist, und mit Anwendung des Avogadroschen Gesetzes ergibt sich die bekannte Formel von Nernst und Nernst-Planck[2]. Die Ableitung läßt sich nur in fast wörtlicher Übersetzung wiedergeben.

D. Mc Intosh (Potentialdifferenzen gegen gesättigte Lösungen[3]). Vf. zieht aus den theor. Überlegungen von Luther[4] den wohl nicht berechtigten Schluß, daß auch Elemente der Form

$$Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl, \text{Wasser} \mid \text{Alkohol}, KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

keine EMK haben sollten. Diese Erweiterung der Lutherschen Theorie ist von vornherein schon deshalb ausgeschlossen, weil die Lsl. des KCl und Hg_2Cl_2 in Alkohol und in Wasser sehr verschieden ist. Sollte die EMK Null sein, so müßten die Lsg-tensionen in den beiden Lsg-mitteln in Beziehung stehen zu der Lsl. in denselben, was wahrscheinlich nicht der Fall ist. Ein weiterer Grund, den Vf. selber anführt, ist der, daß sich dieses System nicht im Gleichgewicht befindet, weil Alkohol in das Wasser und Wasser in den Alkohol diffundiert. Vf. hat eine Anzahl von Elementen gemessen, die auf der einen Seite eine gesättigte Lsg. in Wasser oder Äthylalkohol oder Methylalkohol enthielten, an der anderen gesättigte Lsgg. derselben Salze in Alkohol-Wassergemischen. Die benutzten Salze waren $HgCl + HCl$, $AgNO_3$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, mit Hg-, Ag- und Pb-Elektroden. Stets betrug die EMK einige Millivolt, und die wäss. Lsg. war immer die anodische. Vf. bespricht die Möglichkeit einer Theorie, die die Größe der EMK aus den Eigenschaften der Komponenten zu berechnen gestattet. Es gelingt aber vorläufig nicht, eine solche Theorie aufzustellen.

1) J. Physic. Chem. 7. 416—427.
2) Ann. Phys. 40. 574 (1890).
3) J. Physic. Chem. 7. 348—355.
4) Jahrb. 9. 300.

P. Silow beschreibt in einer Veröffentiichung Der Mechanismus der Voltaschen Säule[1] die osmotische Theorie der Stromerzeugung und die Berechnung der EMK von Daniell-Elementen aus Lsg-druck und osmotischem Druck. Er weist darauf hin, daß die Spannungsdifferenz zwischen zwei Fll. sich aus der Versch. der Bew. der Ionen ergibt. Die Potentialdifferenz beim Kontakt zweier Metalle läßt sich ebenfalls dadurch erklären, daß ihre Kationen versch. Bew. haben.

R. R. Ramsay (Änderung des Volumens in Clark- und Kadmiumzellen und seiner Beziehung zur Abhängigkeit der EMK vom Druck[2]) setzt seine Messungen über den Einfluß des Druckes auf die EMK von Elementen fort. Gehen durch ein Normalelement Q Coulomb, und ist seine EMK $= E$, so ist die von dem Element geleistete Arbeit $= E \cdot Q$. Nun ist aber gleichzeitig die Arbeit $= p \cdot v$, wo p der Druck und v die Vol-änderung, während des Vorganges ist. Es ist also $E \cdot Q = p \cdot v$. Vf. setzte die Zellen in ein mit einer Kapillare abgeschlossenes Glasgefäß und bestimmte die Vol-änderung bei Atmosphärendruck durch die Stellungsänderung der in der Kapillare befindlichen Fl-oberfläche. Die Messungen sind nicht sehr genau, weil durch Gasblasen und Polarisation Ungenauigkeiten entstehen. Die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert ist aber doch verhältnismäßig gut, und es geht die Vol-zunahme bei Umkehrung des Stromes in eine Vol-abnahme über. Bei 1 Coulomb Stromentnahme berechnet sich in Kadmiumzellen die Vol-abnahme zu 0,72, in Clarkzellen zu 0,11 ccm.

A. Denizot, Zur Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente[3]. Benutzt man die Helmholtzsche Gleichung $E - q = T\frac{dE}{dT}$ als eine die Temp. definierende Differentialgleichung, so ergibt sich, wenn man eine lineare Abhängigkeit von E und q von der Temp. annimmt, folgendes: Die abs. Temp. ist in einem gewissen Bereiche als Funktion der konventionellen Skala bekannt, wenn die EMK und Wärmetönung bei dem Anfangspunkt der konventionellen Skala, sowie die als elektrischer und thermischer bezeichneten Temp-koeffizienten irgend eines umkehrbaren Elementes bekannt sind. Nennt man λ den Temp-koeffizient der EMK, bezogen auf eine beliebige konventionelle Temp-skala und μ den Temp-koeffizienten der Wärme-

1) J. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. T. 163—174; Beibl. Ann. Phys. **27**. 869.

2) Phys. Rev. **16**. 105—111; Beibl. z. d. Annal. d. Phys. **28**. 375—376.

3) Ann. Phys. **13**. 193—204.

tönung, so ergibt sich, unabhängig von der Natur des Elementes, Konstanz der Werte

$$\frac{E_0-q_0}{\lambda},\ \frac{E_0-q_0}{\mu},\ \frac{\lambda}{\mu};\ \frac{\lambda}{\lambda-\mu},\ \frac{E_0-q_0}{\lambda-\mu}.$$

Vf. führt eine solche Rechnung an einer Reihe von Elementen durch. Es zeigt sich, daß die von Jahn untersuchten Elemente mit nur einem Elktrolyten der Forderung absolut genau gehorchen. Folgende Tabelle enthält die Werte für die betreffenden Faktoren bei Elementen der Form

$$Ag \mid AgCl + xH_2O + ZnCl_2 \mid Zn.$$

Die in der erstern Reihe unter xH_2O stehenden Zahlen bezeichnen die Verdd. der Elektrolyten.

xH_2O	E_0-q_0 g/Cal. beobacht.	Temperaturkoeffizient λ pro 1° C. Volt	g/Cal.	$\frac{E_0-q_0}{\lambda}$	$\frac{E_0-q_0}{\mu}$	Tempkoeffizient μ g/Cal.	$\frac{\lambda}{\mu}$	$\lambda-\mu$	$\frac{\lambda}{\lambda-\mu}$	$\frac{E_0-q_0}{\lambda-\mu}$
$100H_2O$	—2570	—0,000409	—9,4238	272,7	(22792)	—0,113	83,6	—9,311	1,012	276,0
$50H_2O$	—1310	—0,00021	—4,8387	270,7	—	—0,058	84,2	—4,781	1,012	274,0
$25H_2O$	—1327	—0,000202	—4,8387	274,2	—	—0,058	83,1	—4,781	1,012	277,6

Weniger gut gehorchen die von Streintz gemessenen Sekundärelemente, wahrscheinlich, weil bei ihnen die lineare Abhängigkeit von E und q von der Temp. nicht erfüllt ist. Am wenigsten gehorcht das Element $Cu \mid Cu(CH_3COO)_2 - Pb(CH_3COO)_2 \mid Pb$, welches ja auch nicht reversibel ist, weil sich auf der Bleiacetatseite leicht basische Salze bilden, und weil meist mit dem Cu auch gleichzeitig CuO ausfällt. Jedenfalls kann man folgende drei Sätze als allgemein gültig aufstellen, wobei natürlich Reversibilität vorausgesetzt ist: Das Verhältnis der bei dem Anfangspunkt der konventionellen Skala gemessenen Differenz von elektrischer Energie und Wärmetönung zum elektrischen Temp-koeffizienten ist konstant, das Verhältnis derselben Differenz zum thermischen Koeffizienten und das Verhältnis des elektrischen zum thermischen Koeffizienten ist konstant.

Eine Arbeit über Die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Volumen mit der Wärmetönung chemischer Änderungen beginnt C. L. Speyers[1] mit der merkwürdigen Behauptung, daß zwar von vielen Chemikern der Begriff der „chemischen Energie“ als etwas Wirkliches aufgefaßt werde, was nicht richtig sei, daß aber alle übereinstimmten in der Auffassung, daß Wasser keine chemische Energie besitze, trotzdem es sich bei einer

1) Am. J. of Science **16**. 61—75.

Temp. unter 0° in Eis umwandelt. Es wird niemand ohne Zusatz behaupten, Wasser habe keine chemische Energie, sondern man kann nur sagen, Wasser von derselben Temp. wie die Umgebung und im Gleichgewicht mit ihr hat keine chemische Energie. Dieselbe ist bekanntlich im höchsten Grade abhängig von der Temp. und ist nur dann 0, wenn unter den gegebenen Bedingungen Gleichgewicht herrscht. — Da wir im allgemeinen chemische Energie selten anders als auf elektrischem Wege messen können, so ist der Versuch des Vf., die chemische Energie mit der elektrischen in Beziehung zu setzen, recht interessant. In einem einheitlichen elektrischen Felde, dessen DC $= K_0$, und in welchem die elektrische Intensität E_0, die Energie (die „dielektrische Energie", wie Vf. sie nennt) W_0 in dem Vol. v_0 ist, haben wir

$$W_0 = \frac{K_0 E_0^2}{8\pi} v_0.$$

Bringt man in das Feld eine Kugel von dem Vol. v_1 und mit der DC $= K_1$, so wird, wenn das Feld als unendlich betrachtet wird, in ihm keine Änderung eintreten, aber in der Kugel wird die dielektrische Energie W_1

$$W_1 = \frac{9 K_0^3 E_0^2}{8\pi (K_1 + 2K_0)^2} v_1.$$

Ersetzen wir diese Kugel durch eine andere mit der DC $= K_2$ und dem Vol. v_2, so gilt dieselbe Gleichung mit Ersatz der Indices 2 für 1 und die Änderung, die durch den Austausch der beiden Kugeln hervorgerufen wird, ist

$$W_2 - W_1 = \frac{E_0^2}{8\pi}\left[\left(\frac{9}{(K_2+2)^2} - 1\right) v_2 - \left(\frac{9}{(K_1+2)^2} - 1\right) v_1\right].$$

Diese Energieänderung muß aber gleich der Wärmetönung bei der Änderung sein. Nimmt man als Kugeln z. B. Wasser und Wasserdampf, und zwar von ersterem 1 ccm, so ist $Q (= W_2 - W_1)$ die Verdampfungswärme von 1 ccm Wasser. Vf. setzt die Werte, die er für die Stoffe SO_2, NH_3, H_2O hat finden können, in die Gleichung ein und bekommt für den Wert $\frac{8\pi}{E_0^2} \cdot 10^{-4}$ die Werte 140, 175, 154. Dieselben sollten gleich sein; bedenkt man aber, daß die Messungen der DC nicht sehr genau sind, so ist diese Diskrepanz zu verstehen. Wenn man statt der vom Vf. benutzten DC für Wasserdampf 1,027, die Zahl 1,030 einsetzt, so bekommt man für Wasser statt 154 die Zahl 173, also durchaus übereinstimmend mit der Zahl für NH_3. Vf. stellt nun genauere Messungen an und zwar an Kohlenstoff-

verbb., die in organischen Lsg-mitteln gelöst sind (siehe weiter unten), weil für solche die meisten Zahlen schon vorhanden sind. Die DC wurde nach der Methode von Kahlbaum bestimmt. Die Leitff. waren bei allen den Lsgg. so klein, daß eine Beeinflussung der Messung nicht zu befürchten war. Die Dichten des Gelösten, des Lsg-mittels und der Lsgg. wurden teils neu bestimmt, teils aus den Tabellen von Landolt und Börnstein genommen. Für die Dichtebestimmungen eignen sich sehr gut gesättigte Lsgg. von Keroson oder Amylalkohol. Diese beiden Lsg-mittel werden mit dem zu bestimmenden Körper gesättigt, und nachdem man die Dichte der Lsg. mittels eines Densimeters bestimmt hat, wird nach üblicher Weise darin das spez. Gewicht der Kristalle nach der Verdrängungsmethode ermittelt. Vf. gibt die Dichten für die Stoffe Harnstoff, Urethan, Chloralhydrat, Succinimid, Acetamid, Resorcinol, Mannitol, Benzamid, p-Toluidin, Acetanilid, Naphthalin, Acetnaphthalin, Phenantren. — Weiter wurde die Lsg-wärme in einem eigens dazu konstruierten Kalorimeter bestimmt. Nennt man K_1'' die DC der gesättigten Lsg., v_0'' das Vol. derselben, welches aus 1 ccm des Gelösten entstanden ist, K_0'' die DC des Lsg-mittels und v_0" dasjenige Vol. desselben, welches nötig ist, um mit 1 ccm des Gelösten eine gesättigte Lsg. herzustellen, K_0''' die DC des Gelösten und Q die Lsg-wärme von 1 ccm des Gelösten in einer solchen Menge Lsg-mittel, daß man eine gesättigte Lsg. bekommt, so gilt die Gleichung

$$\frac{\left(\frac{9}{(K_1''+2)^2}-1\right)v_1''-\left[\left(\frac{9}{(K_0''+2)^2}-1\right)v_0''+\frac{9}{(K_0'''+2)^2}-1\right]}{Q}=\frac{8\pi}{E_0^2}.$$

So erhält man für $\frac{8\pi}{E_0^2}$ Werte, die unregelmäßig zwischen 315 und —24 schwanken. Benutzt wurden 32 Lsgg. organischer Stoffe in den Lsg-mitteln: H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, $CHCl_3$ und C_7H_8. Der mittlere Fehler einer jeden Berechnung ist ± 72. Vf. berechnet denselben aus der sehr sorgfältigen Angabe der Fehlerquellen bei den einzelnen Bestimmungen. Die ganzen Bestimmungen sind recht wenig ermutigend, wenn man nicht die großen Fehlerquellen mit in Betracht zieht. Vf. glaubt aber, daß man bei genaueren Bestimmungen einen Wert für E_0 bekommt, der für alle Lsg-vorgänge derselbe ist. E_0 wäre dann die elektrische Intensität des Feldes, in welchem wir leben.

In einer Arbeit über die Gleichgewichte zwischen Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff (Beiträge

zur Energie technischer Prozesse II) berechnet G. Bodländer[1] die freie Energie der SO_3-Bildung. Vf. fand, daß die Gleichgewichtskonst.

$$K = \frac{(C_{SO_2})^2 \cdot C_{O_2}}{(C_{SO_3})^2}$$

folgende Werte hat (Konzz. in Mol/Liter)

Temp. =	515°	553°	610°	650°
K =	$0,361 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$11,9 \cdot 10^{-5}$	$53,0 \cdot 10^{-5}$

Die freie Bildungsenergie ist

$$A = 25\,500 - 19,9\,T + 2,292\,T \log \frac{P_{O_2}(P_{SO_2})^2}{(P_{SO_3})^2},$$

worin P die Drucke sind, und zwar für obige Tempp.

9830	9070	7940	6930 Cal.

Wir haben in den früheren Jahrbüchern[2] mehrfach die sorgfältigen Arbeiten von Wilhelm Palmaer über die Tropfelektroden berichtet. Derselbe benutzt jetzt seine Messungen, um das absolute Potential der Kalomelelektrode[3] zu bestimmen. Wenn der osmotische Druck der Hg-Ionen in der Lsg. (p) größer ist als der elektrolytische Lsg-druck des Metalles (P) — also $p > P$ —, so fließt der Tropfelektrodenstrom in der Lsg. in der Richtung der fallenden Tröpfchen; ist $p < P$, so ist die Richtung des Stromes die entgegengesetzte. Wenn $p = P$ ist, dann hört der Strom auf, oder: die EMK der Tropfelektrode ist gleich Null. Für den zweiten Fall konnte Vf. nur in konz. KCN-Lsgg. und in H_2S-Lsgg. Beispiele finden. Er veränderte die Zus. der Lsg. so lange, bis durch die Tropfelektrode kein Strom mehr erzeugt wurde und bestimmte dann das Potential des Hg gegen diese Lsg. gegenüber der Normalelektrode. Um die Potentialdifferenz an der Berührung der beiden Lsgg. zu vernichten, und außerdem die Hydrolyse des KCN zurückzudrängen, wurde KOH hinzugesetzt. Durch Rechnung ergab sich, daß die Potentialdifferenz der KCN-Lsg. gegen 0,1 n. KCl verschwindet, wenn man ihr pro Mol. KCN $^1/_{12}$ Mol. KOH hinzusetzt. Der ganze App. wurde unter H_2-Atmosphäre gehalten, um die Oxydation des KCN durch Luft zu verhindern. Es ergab sich, daß die Tropfelektrode keinen Strom liefert, also das absolute Potential Null hat, wenn sie gegenüber der Dezinormalkalomelelektrode das Potential 0,574 aufweist. Ähnliche Versuche wurden

1) Z. Elektroch. **9**. 787—794. 2) Jahrb. **5**. 128; **6**. 42; **8**. 27.
3) Z. Elektroch. **9**. 754—757; vgl. auch folgendes Referat.

in Schwefelwasserstofflösung gemacht. Der Lsg. wurde Essigsäure in versch. Konz. zugesetzt. Dadurch wird die Diss. des H_2S zurückgedrängt, und die Konz. der Hg-Ionen, die dem Schwefelquecksilber entstammen, steigt. Hier ergab sich der Wert 0,570. Im Mittel erhält man also aus den KCN- und H_2S-Messungen, daß das absolute Potential der Dezinormalelektrode

Hg | ges. Lsg. von Hg_2Cl_2 in 0,1 n. KCl = — 0,572 Volt ± 0,005 Volt bei Zimmertemp. ist, wobei das Minuszeichen angibt, daß die Lsg. negativ, das Metall positiv ist. Wegen der Temp. und des Potentials zwischen den Fll. sind noch kleine Korrekturen anzubringen, die aber 0,005 nicht überschreiten würden. Dieser Mittelwert — 0,572 weicht von dem von G. Meyer und Rothmund nach der Ostwaldschen Methode (Aufsuchung des Maximums der Kapillarspannung des Hg) gefundenen Werte von — 0,616 Volt nicht viel ab. Billitzer[1] dagegen fand einen ganz anderen Wert, nämlich + 0,125, d. h. sein Nullpunkt lag so, daß gegen ihn die Kalomelelektrode ein Potential von + 0,125 Volt haben würde. Wenn Billitzers Wert richtig wäre, müßte der Tropfelektrodenstrom in KCl gegen die fallenden Tröpfchen fließen und des weiteren Hg in KCl anodischer Polarisation bedürfen, um das Maximum der Oberflächenspannung zu erreichen, was aber mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Unerklärlich erschiene dann auch die von Nernst vorhergesagte und von Palmaer beobachtete Tatsache, daß die Kalomelkonz. in der Nähe der Tropfelektrode während des Tropfens abnimmt.

Jean Billitzer hat seine im vorigen Jahre veröffentlichten Versuche[2] jetzt ausführlich wiedergegeben: Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential.[3] Aus der Theorie der elektrischen Doppelschicht ergibt sich, daß ein in einer Lsg. hängender Metalldraht sich unter dem Einfluß eines elektrischen Stroms je nach der Ladungsrichtung der Doppelschicht zur Kathode oder Anode bewegen muß; nur wenn das Potential des Metalles gegen die Lsg. = 0 ist, kann die Bewegung aufhören. Vf. machte solche Versuche mit Pt in Ferriferrosulfatlgg. versch. Mischungsverhältnisses, in Formaldehyd versch. Konz., in H_2O_2 versch. Konz., und fand bei allen, daß sich die Bewegungsrichtung des Pt umkehrte, wenn sein Potential gegenüber der Kalomelelektrode — 0,125 Volt betrug, d. h. wenn unter Annahme des Nullpunktes $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$ sein Potential etwa — 0,45 war. Dasselbe ergab sich bei amalgamierten Drähten in einer $HgNO_3$-Lsg.

1) Z. Elektroch. 8. 638 (1902).
2) Jahrb. 9. 258.
3) Ann. Phys. 11. 902—936.

versch. Konz. und einer $HgSO_4$-Lsg. versch. Azidität. Hierbei kann der Draht als Mittelleiter wirken, wodurch Irrtümer möglich sind, deshalb wurden diese Resultate bestätigt durch das Wandern kolloidaler Metalle mit dem Strom. Die zur Kathode wandernden Metalle kehren stets dann ihre Wanderungsrichtung um, wenn ein Stück aus demselben Metall in derselben Lsg. gegen die Kalomelelektrode das Potential 0,125 hat. Benutzt wurden in versch. Lsgg. Kolloide von Pt, Hg, Ag, Au und Pd. Eine zweite Bestätigung erhielt das Resultat durch die Umkehrung des vorigen Versuches. Vf. ließ fein verteiltes Metall von einer Elektrode auf die andere fallen und beobachtete den dadurch entstehenden Strom. Das fallende Metall erregt stets keinen Strom, wenn das Potential eines Stückchens von demselben Metall in der Lsg. wieder 0,125 Volt gegen die Kalomelelektrode hat. Benutzt wurden Ag, Hg, Pt, Au, Cu, und, was besonderes Interesse verdient, passiviertes Fe. Für eine leichte Übersicht über die Potentiallagen kann Fig. 35 dienen, deren Anordnung ohne weiteres verständlich ist.

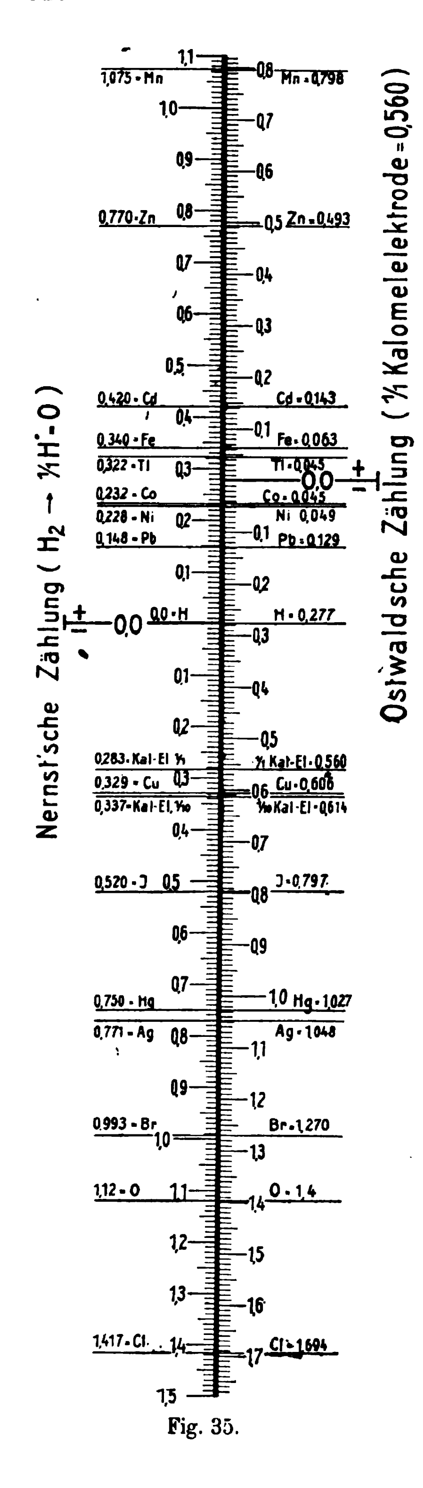


Fig. 35.

Vf. betrachtet die Vorgänge nun vom Standpunkt der Helmholtzschen Doppelschichttheorie. In ihrer einfachen Fassung ist diese Theorie aus mehreren Gründen nicht imstande, die Versuche zu erklären, weshalb Vf. die Theorie wesentlich modifiziert.

Die neue Theorie ist in einer weiteren Arbeit von Jean Billitzer, Eine Theorie der Kolloide und Suspensionen[1], gegeben. Die experimentelle Erfahrung macht es zweifellos, daß man es in den Kolloiden mit feinsten suspendierten Teilchen zu tun hat. Die Koagulation der Kolloide faßt Bredig als eine kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung auf, die beschleunigt wird, wenn durch Änderung des Elekrolyten die Oberflächenspannung der Teilchen gegen das Medium vergrößert, und mit ihr die Potentialdifferenz zwischen beiden verkleinert wird. Nun aber ändert Alkoholzusatz die Potentialdifferenz von Pt gegen eine Lsg. sehr. Platinkolloid wandert unter gewöhnlichen Verhältnissen im Wasser zur Anode, bei Zusatz von Alkohol geht aber seine Wanderungsfähigkeit verloren, und bei größerem Zusatz dreht sich die Wanderungsrichtung um, das Kolloid geht zur Kathode. Alkohol verkleinert also zunächst das Potential „Pt — Lsg". Dagegen ändert KCl die Wanderung nicht, also auch nicht die Potentialdifferenz. Trotzdem koaguliert das KCl Platinkolloid schnell, Alkohol sehr langsam. Alkalizusatz erhöht das Potential; demnach müßte durch Alkalizusatz die Stabilität der Lsg. größer werden, aber das Gegenteil ist der Fall. Es wird also stets durch Elektrolyte eine Fällung bewirkt, ob die Potentialdifferenz durch den Zusatz geändert wird oder nicht. Die einfache Theorie von Helmholtz, nach der sich zwischen Metall und Lsg. eine elektrische Doppelschicht ausbildet, reicht also nicht aus. Vf. nimmt statt dessen an, daß die Elektrizitätserzeugung darauf beruht, daß Metallteilchen als positive Ionen in die Lsg. gesendet werden, aber nicht in unmittelbarer Nähe des aussendenden Metalles bleiben müssen, sondern sich in der ganzen Fl. verteilen können. Das Metallteilchen bleibt dann mit entgegengesetzter Ladung zurück. Man kann nach Nernst den Vorgang so auffassen, als sei ein Teil der Doppelschicht gleichsam „dissoziiert", indem einige der sie bildenden Ionen in die Fl. treten, ebensoviel entgegengesetzte auf dem Metall bleiben, wobei der Diss-druck dem Lsg-druck der Metalle entspricht. Die Ladung wird um so größer sein, je mehr Ionen in die Lsg. gesandt sind, d. h. je weiter das System vom isoelektrischen Zustand entfernt ist. Nimmt man nun an, daß die Koagulation in einer Anlagerung dieser geladenen Metall-

1) Z. physik. Chem. **45**. 307—330.

teilchen an ein Ion mit entgegengesetzter Ladung besteht, und daß diese Konglomerate ausfallen, wenn die „kritische Größe" erreicht ist, so sind die meisten bisher gemachten Beobachtungen zu erklären. Die Ionen bilden also den Kondensationskern; im isoelektrischen Punkt haben die Teilchen keine Ladung, folglich fällt dort auch die Wirkung der Kondensationskerne fort. Hiernach muß die koagulierende Wirkung eines Elektrolyten von der Ionenkonz. abhängen, was das Experiment bestätigt. Ferner muß z. B. ausfallendes Platinkolloid, welches gegen die Lsg. negativ geladen ist, sich an Kationen anlagern, und diese mit in den Niederschlag reißen. Es müssen also die von den Pt-Teilchen ausgesandten Ionen, $H^{\cdot}$-Ionen, zurückbleiben, d. h. die Lsg. eines Neutralsalzes muß nach der Ausfällung sauer werden. Das konnte Vf. nachweisen. Wenn man die Lsg. ändert, so ändert sich die Ladung des Pt. Ist es positiv geladen, so koaguliert sich sein Kolloid um negative Ionen, die Lsg. bleibt alkalisch zurück. Ist es ungeladen, hat also das Potential Null, so bleibt die Lsg. weder sauer noch alkalisch, und das ist der Fall, wenn Pt 0,125 Volt gegen die Kalomelelektrode hat. Dieser Wert 0,125 würde also auch hiernach die Lage des absoluten Nullpunktes des Potentials sein.

In einer dritten Arbeit über die Elektrizitätserregung durch die Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten[1] beschreibt Jean Billitzer die Elektrizitätserzeugung durch fallende Körper genauer. Er benutzte zu seinen Versuchen stets eine durch eine lange, mit dem Elektrolyten gefüllte Röhre fallende Silberspirale, weil pulverförmiges Ag sich, besonders in konz. Lsg., leicht zusammenballt und zu Fehlern Anlaß gibt. Zunächst ergaben die Vorversuche, daß Thermo- und Gravitationsströme bei der vom Vf. gewählten Anordnung, wenn überhaupt, so nur Effekte einer anderen Größenordnung gaben als das fallende Metall und somit vernachlässigt werden können. Die Röhrenlänge ist natürlich von Einfluß, und es liefern kürzere Röhren größere Stromintensitäten wegen ihres geringeren Wid. Die proz. Abnahme der Stromintensität mit der Rohrlänge muß um so größer sein, je schlechter der Elektrolyt leitet, was der Versuch bestätigte. Um den Potentialabfall im Rohr zu messen, führte Vf. zwischen zwei 44,5 cm entfernten Elektroden noch vier „Silbersonden" ein, die voneinander 12,5 cm entfernt waren, und deren erste und letzte 3,5 cm von den Elektroden standen. Trägt man diese Entfernungen auf der Abzisse auf und das Potential

1) Ann. Phys. 11. 937—956.

auf der Ordinate, so ergibt sich eine Kurve, die zwischen der oberen Elektrode und der ersten Sonde steil abfällt, dann einen logarithmischen Verlauf nimmt, und schließlich zwischen der letzten Sonde und der unteren Elektrode wiederum steil heruntergeht. Vf. benutzt die neue Doppelschichttheorie dazu, diese sonderbare Gestalt der Kurve zu erklären. Das Metall entsendet, kraft seiner Lsg-tension, positive Ionen in die Fl. Bewegt sich das Metall, so werden die unmittelbar angrenzenden Fl-schichten der Bewegung folgen, der in größere Entfernung gesandte Teil der Ionen aber in der Fl. beharren. Fällt nun das Metall, so gelangt es in Fl-schichten, deren Ionenkonz. kleiner ist. Um Gleichgewicht herzustellen, müssen wieder neue Ionen entsandt werden, und dieser Vorgang wiederholt sich auf jedem Wegdifferential, bis die untere Elektrode erreicht ist. Je weiter das Silber fällt, desto mehr wird aber die schon erlangte Ladung weiterer Ionenentsendung entgegenwirken, daher die logarithmische Form des mittleren Teils der Kurve; die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den von Palmaer beobachteten fallenden Quecksilbertropfen. Aus einer weiteren Überlegung ergibt sich, daß die steilen Abfälle zwischen den Elektroden und den ihnen zunächst stehenden Sonden verschwinden müssen, wenn das fallende Metall die Elektroden nicht berührt, sondern einfach zwischen ihnen hindurchfällt. Der Versuch bestätigte dies.

Da die Konz-Verschiedenheiten und somit die beobachtete Stromstärke durch Diss. der Doppelschichten und Hinwegdiffundiren der Ionen erzeugt werden, so müssen sie um so größer werden, je höher die Diffussionsgschw., d. h. je höher die Temp. ist; das bestätigte sich und zwar ist der Temp-koeffizient ungefähr so groß, wie man bei Gschw-messungen zu finden pflegt. Natürlich ist auch die Kapazität des fallenden Silbers von Einfluß. Dünne Silberdrähte geben in der Tat größere Effekte wie ebenso schwere dicke Drähte.

Vf. bespricht die Ermittlung des absoluten Potentials auf diesem Wege. Trägt man die den Potentialdifferenzen proportionale Stromintensität als Ordinate, die Potentiale eines gleichzeitig eingetauchten Metalles gegen die Lsg. als Abszisse auf, so durchschreitet die erhaltene Kurve die Potentiallinie an einer Stelle, die gegenüber der Wasserstoffelektrode — 0,4 Volt hat, also gegen die Kalomelelektrode wiederum etwa 0,12 Volt.

Über eine Arbeit von Carhart über thermoelektromotorische Kräfte ist auf S. 368 unter Konz-ketten berichtet.

Für die Korrosion von unterirdisch gelegenen Metallen ist der Einfluß der mechanischen Beanspruchung derselben auf ihr elek-

tromotorisches Verhalten von Wichtigkeit. Folgende drei Arbeiten beschäftigen sich mit diesem Thema.

Hurmuzescu, Elektromotorische Kräfte durch mechanische Deformation der Elektroden[1]. Braun hat s. Zt. nachgewiesen, daß eine mechanische Beanspruchung von Metall auf sein elektrolytisches Potential von Einfluß ist. Vf. befestigte Drähte in Glasröhren und fand die unter mechanische Spannung gesetzten Drähte negativ gegen die anderen. In Lsgg. von H_2SO_4 und $(COOH)_2$ ist der Effekt am größten bei Al und wird kleiner in der Reihenfolge Sn, Mg, Cu, Pb, Ni, Fe und Nickelstahl. Im allgemeinen ist die Wirkung stärker, je dehnbarer das Metall ist. Magnetisierung der Elektroden wirkt der Wirkung der Spannung entgegen. Vf. hält für die Ursache Entfernung und Annäherung der Moll.

J. Th. Bose, Eine elektromotorische Welle in Begleitung mit dem mechanischen Angriff von Metallen bei der Berührung mit Elektrolyten[2]. Vf. setzt seine Versuche über den Einfluß mechanischer Beanspruchung auf das Potential von Metallen fort. Werden die beiden Enden eines Drahtes in versch. Weise durch Zug oder Tension beansprucht, so fließt durch den die Verb. derselben darstellenden Draht ein Strom und zwar im Draht von der weniger zu der mehr erregten Stelle. Ausglühen, sowie die Natur und Konz. des Elektrolyten ist von Einfluß auf die Größe der Potentialdifferenz. Auch die Vorgeschichte der Drähte hat einen Einfluß, da ein vorheriges Benetzen mit Reagenzien die Erregbarkeit ungleich beeinflußt.

Wie der Vf. in einer anderen Arbeit Über die Zugtheorie der photographischen Wirkung[3] berichtet, verschwindet die Potentialänderung nach Aufhören der Dehnung des Metalles langsam. Außer Silber werden alle Metalle durch Dehnung positiver. Vf. vergleicht die Resultate mit den Wirkungen des Lichtes auf die EMK.

Wir haben im Jahrb. 8. 265 und 365 über Arbeiten von Bose und Kochan über die Empfindlichkeit von mit Sauerstoff beladenen Goldelektroden gegen Belichtung berichtet. In den jetzt erschienenen ausführlicheren Mitteilungen beschreibt A. Kochan[4] eine Reihe von neuen Voltametern mit Goldanoden, die aber sehr versch. Empfindlichkeit gegen Belichtung ergaben, so daß diese Versuche mehr qualitativer als quantitativer Natur sind. Elemente,

1) Ann. scient. Jassy **2**. 63—64; Beibl. Ann. Phys. **27**. 375.
2) Proc. Roy. Soc. **70**. 273—294; Beibl. Ann. Phys. **27**. 1122.
3) Ib. **70**. 185—193; Beibl. **27**. 377.
4) Z. Elektroch. **9**. 33—47, 61—69, 79—83.

die aus Goldanode und Platinkathode in H_2SO_4 bestanden, wurden mehrere 100 Stunden lang aufgeladen und ihre Polarisation mit und ohne Belichtung ermittelt. Wie wir schon a. a. O. berichteten, bewirkt die Belichtung einen erheblichen Abfall des Potentials der Sauerstoff-Goldelektrode. Der Hauptinhalt vorliegender Arbeit beschäftigt sich mit der Wirkung reiner Farben, und zwar wurden zur Erzeugung derselben die bekannten Landoltschen Farbenfilter benutzt. Gelbes Licht wirkt auf die Elektrode sehr wenig, rotes mehr, aber bei der roten Belichtung ist die Wärmewirkung der roten Strahlen schwer auszuschalten. Es ergab sich dabei als Nebenresultat die Bestätigung, daß Wärme die Lsg-tension der O_2-Elektrode erhöht, wodurch also die Lichtwirkung zum Teil kompensiert wird. Die Messung ist nur deshalb überhaupt möglich, weil die Lichtwirkung sofort, die Wärmewirkung erst nach längerer Zeit eintritt. Grünes Licht von der Wellenlänge von 505—540 $\mu\mu$ erniedrigt das Elektrodenpotential wenig (1—2 Millivolt), blaues Licht wirkt fast so wie weißes. Am stärksten wirkt Licht von der Wellenlänge 410—480 $\mu\mu$. Hier beobachtete Vf. Potentialabfälle von 0,027 Volt. Ultraviolettes Licht ist ebenfalls wirksam, besonders stark Röntgenstrahlen, bei denen Potentialänderungen bis zu 0,05 Volt beobachtet wurden; wahrscheinlich ist aber hiermit das Maximum noch nicht erreicht. Die Elemente erholen sich nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erheblich schwerer als nach der mit gewöhnlichem Licht. Vf. erörtert die Frage, ob die Vorgänge an der Elektrode reversibel sind. Nach der Helmholtzschen Gleichung gilt für das Element

für das verdunkelte $\quad$ für das belichtete

$$E_d = q_d + T\frac{dE_d}{dT}, \qquad E_h = q_h + T\frac{dE_h}{dT},$$

folglich

$$E_d - E_h = q_d - q_h + T\left(\frac{dE_d}{dT} - \frac{dE_h}{dT}\right).$$

Wenn der stromliefernde Prozeß derselbe, d. h. $q_d = q_h$ ist, so gilt:

$$E_d - E_h = T\left(\frac{dE_d}{dT} - \frac{dE_h}{dT}\right) \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Die Temp-koeffizienten bei belichteten und unbelichteten Elementen wurden gemessen; es ergab sich

$$\frac{dE_d}{dT} = -0{,}00025 \text{ und } \frac{dE_h}{dT} = +0{,}00169$$

und zwar waren die einzelnen Messungen, besonders beim dunklen Element, sehr gut miteinander übereinstimmend. Danach ist der Einfluß der Temp. auf die EMK des Elementes im belichteten Zu-

stande ein dem für Dunkelheit geltenden entgegengesetzter, und er ist, absolut genommen, für das belichtete weit stärker. Ferner ist

$$E_d - E_h > 0 \text{ und } \frac{dE_d}{dT} - \frac{dE_h}{dT} < 0,$$

also wird die Gleichung (1) durch die Versuche nicht bestätigt und der Vorgang ist irreversibel. Vorausgesetzt wurde, daß der stromliefernde Prozeß für Dunkelheit und Beleuchtung der gleiche sei. Dies wird dadurch wahrscheinlich, weil doch sonst bei Änderung der Beleuchtungsverhältnisse die EMK sofort ihren neuen Wert annehmen und nicht ihm sich allmählich nähern würde. Wahrscheinlich beruht der Einfluß des Lichtes auf einer Verschiebung des Gleichgewichtes, und damit ergibt sich eine Beziehung dieser Beobachtungen zu denjenigen, die an Silberhalogenverbb. gemacht sind, wie sie bei der Photographie gebraucht werden.

In einer Reihe von Arbeiten: Über die bei der Elektrolyse der Salze absorbierte Wärme und das Principe du travail maximum[1] und Bemerkung über das Principe du travail maximum[2] sieht D. Tommasi ein, daß das Principe du travail maximum falsch ist. Er schlägt folgende nicht viel richtigere Fassung vor: „Die chemische Rk., die die wenigste Energie erfordert, um in Gang gesetzt zu werden, wird vorzugsweise stattfinden, wie groß auch die Wärmetönung sein mag, die diese Rk., einmal im Gange, entwickelt." Vf. führt eine Reihe von Beispielen an, z. B. daß das H_2O_2, trotz seiner größeren Zerfallwärmetönung, schwerer elektrolytisch zu reduzieren ist, als $CuSO_4$ u. a. m. Zum Teil sind seine Beispiele recht auffallend, z. B.: „Man weiß, daß, wenn man eine Lsg. elektrolysiert, die ein Mol. $AgNO_3$ und 1, 2, 4, 8, 16, 32 Moll. $CuNO_3$ und 100 Moll. Wasser enthält, das $CuNO_3$ nicht eher zersetzt wird, als bis sich in der Lsg. mehr als $30\,CuNO_3$ auf $2\,AgNO_3$ befinden. Vermehrt man das $CuNO_3$, so kommt man an einen Punkt, wo das Verhältnis des Niederschlages 1 Cu auf 2 Ag ist. Befinden sich in der Lsg. 2 Moll. $AgNO_3$ und 87 Moll. $CuSO_4$, so erhält man auf der Kathode eine Legierung von 1 Ag : 1 Cu." Wäre das richtig, so wäre das sehr interessant.

Eine ähnliche Größenordnung in bezug auf Richtigkeit der Anschauungen findet man in einigen Arbeiten von J. Izart über den Akkumulator und die Elektrochemie[3]. Nach dem viel

1) Ecl. électr. **35**. 495—497; Electricien **25**. 45—46.
2) Mon. scient. **17**. 572.
3) Electricien **25**. 55—57, 154—156.

versprechenden Ausspruch: „Jusqu'à ce jour l'électrochimie, quoique mère de l'accumulateur, s'est trouvée en quelque sorte écartée de ce dernier, grâce aux flots d'encre, qu'a fait couler la fameuse théorie de l'accumulateur au plomb", entw. Vf. zunächst seine Ansicht über das Wesen eines Akk., teilt sodann mit, daß man, um einen Akk. zu schaffen, folgendes ermitteln müsse: Die EMK des zu erfindenden Akk., die Energie, die beim Laden und Entladen in Bewegung kommt, den Wid. des Elektrolyten und die Lsl. der Elektroden in demselben; sodann geht er auf das erste Problem ein. Die gesuchte Verb-wärme eines Stoffes W ist $W = (\delta - \vartheta) D$, worin δ die Verb-wärme des K-Salzes mit demselben Säureradikal, ϑ die „thermische Konst." der Base und D eine Zahl ist gleich der Wertigkeit des basischen Elementes, wenn diese gerade, doppelt so groß, wenn diese ungerade ist (also für Al ist $D = 6$, für Mn ist $D = 2$ usw.). Vf. stellt eine Tabelle der ϑ-Werte zusammen, berechnet daraus die Wärmetönungen, die aber nicht mit den Ostwaldschen Zahlen stimmen, und aus diesen die EMK, wendet also wieder einmal das Berthelotsche Prinzip an. So z. B. findet er für

$$Mn(NO_3)_2: \ q = 59{,}5, \ \varepsilon = 2{,}57 \text{ Volt},$$
$$MgJ_2: \ q = 67{,}3, \ \varepsilon = 2{,}91 \text{ „}$$

Ferner macht Vf. Mitteilungen über die Leitf. von Elektrolyten und die Vorgänge bei der Elektrolyse. Folgende Proben zeigen zur Genüge, wie gut Vf. über das Thema orientiert ist, in welchem er Vorschriften gibt. „Der Bleiakk., dessen Elektrolyt H_2SO_4 ist, gibt ein Beispiel von den drei Fällen: Zur Anode wandert das Radikal SO_4 im Zustand von $SO_3 + O$; es bildet sich dort unlsl. Bleiperoxyd und Überschwefelsäure $SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$, welches die Anode durchtränkt, ohne sich zu verteilen in Rücksicht auf die Porosität des Peroxydes (sans se diffuser en égard à la porosité du peroxyde); aber es passiert auch manchmal, daß sich Sulfat bildet, welches unglücklicherweise sich an der Kathode nicht so leicht reduziert und eine wohlbekannte Ursache von Unannehmlichkeiten ist." (sic!) Die kathodische Formel für die Elektrolyse des Sb schreibt Vf. $SbH_4 + H_2O = (SbH_4)OH + H$. Vf. ist zum Schluß der Ansicht, daß man, wenn man sich mit solchen Kenntnissen ausrüstet, wie er sie in diesem Cyklus von Veröffentlichungen zum besten gegeben hat, dem Problem der Erfindung eines leichten Akk. mit Erfolg wird zu Leibe gehen können. Den Bleiakkk. wird also wohl das letzte Stündlein geschlagen haben!

P. Moretto, Untersuchung über das Hallsche Phänomen in Flüssigkeiten[1]. Vf. konnte in Lsgg. in keinem Falle das

1) Nuovo Cim. (5) **3**. 80—84; Beibl. Annal. Phys. **27**. 375.

Hallsche Phänomen nachweisen. Es wurden verd. Lsgg. von H_2SO_4, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ und $Bi(NO_3)_2$ benutzt. Auch Bi-amalgam zeigte das Hallsche Phänomen nicht.

I. H. Oates gibt in einer Veröffentlichung Über die Messung des inneren Widerstandes einer Batterie[1] zwei neue Methoden an, die den Fehler, den Vf. der Methode von Nernst und Haagn[2] zuschreibt, vermeiden sollen, nämlich den unkontrollierbaren Spannungsabfall des zu messenden Elementes während der Stromabgabe. Die erste Methode ist durch Fig. 36 dargestellt. L ist ein Meßelement von 1,5 Volt, a, b und c sind Quecksilbernäpfe, G ein Galvanometer, r, r_1, r_2 und s Widd. und B das zu messende Element.

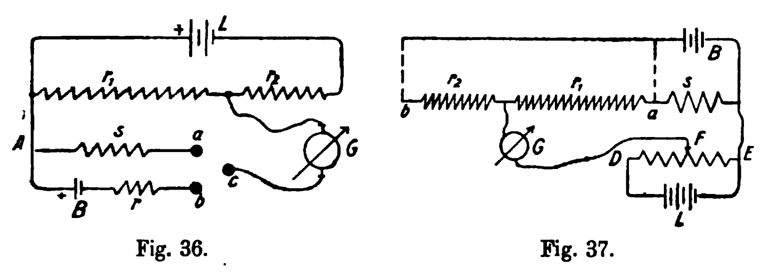


Fig. 36. Fig. 37.

Man macht $r_1 + r_2 = 15000\,\Omega$ und gleicht sie so ab, daß, wenn b mit c verbunden wird, kein Strom fließt. Dann ist die EMK von B $E = \frac{r_1}{10000}$ Volt. Dann verbindet man auch b mit a, aber immer nur kurze Zeit, und gleicht r_1 und r_2 so ab, daß wieder kein Strom durch G fließt; das ruhige Verweilen des Galvanometers auf dem Nullpunkt ist ein Reagenz dafür, daß die EMK von B während der Messung nicht abfällt. Dann ist die Potentialdifferenz zwischen A und a einmal $= \frac{r_1'}{10000}$ und zweitens $= \frac{E \cdot s}{B + r + s}$, woraus man den inneren Wid. B des Elementes berechnen kann. In dem vom Vf. angeführten Beispiele ergab sich z. B. für $s = 2$, 3 und 4 der Wert von B zu 5,034, 5,035 und 5,040. Weil in der Endgleichung die Differenz zweier Einstellungen, $r_1 - r_1'$ als Faktor auftritt, werden sich Einstellungsfehler sehr bemerkbar machen.

Die zweite Methode wird durch Fig. 37 dargestellt. Man gleicht die Potentialdifferenz EF mit Hilfe der Anordnung $LDFE$ so ab, daß, wenn die ausgezogenen Verbb. und die gestrichelte Verb. bei a hergestellt sind, kein Strom durch das Galvanometer fließt. Dann ist

1) The Electrician **50**. 1058—1059. 2) Jahrb. **3**. 54.

das Potential E_1 an den Enden von s = demjenigen an $EF = E \cdot \frac{s}{B+s}$ (B innerer Wid. des Elementes, E seine EMK). Dann löst man die Verb. bei a, stellt die bei b her und gleicht r_1 und r_2 so ab, daß wieder kein Strom fließt. Dann ist $E_1 = \frac{r_1 + s}{B + r_1 + r_2 + s} \cdot E$, also

$$E \cdot \frac{s}{B+s} = E \frac{r_1 + s}{r_1 + r_2 + B + s} \text{ und } B = s \cdot \frac{r_2}{r_1}.$$

Nach dieser Methode ergaben sich bei den S. 321 genannten Werten von s die Werte 5,040, 5,033 und 5032.

Kontaktpotentiale und Endosmose. — Wir haben bereits auf Seite 312—316 über Versuche von Billitzer gesprochen, die Endosmose, d. h. die Wanderung suspendierter Teilchen in Fll. mit dem Strom, zur Bestimmung der Kontaktelektrizität heranzuziehen. Ähnliche Messungen wurden von versch. Seiten gemacht. Vor Besprechung derselben seien aber eine Reihe von Arbeiten über Kontaktpotentiale erwähnt, wo andere Wege eingeschlagen wurden.

A. Campetti bestimmte in einer Arbeit Über die Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeiten und Gasen[1] die Potentialdifferenz einer Kombination Fl. I/Gas ± Gas/Fl. II. Man bekommt auf diese Weise natürlich nur die Summe der Potentiale, kann aber Schlüsse auf die einzelnen Potentiale ziehen, falls man Ursache hat anzunehmen, daß das Potential der einen Seite sehr klein ist. In den Beiblättern zu den Ann. d. Phys., denen wir diese Mitteilung entnehmen, werden folgende Beispiele angegeben:

norm. H_2SO_4 | Luft + Luft | norm. $(NH_4)_2SO_4$ = + 0,104 Volt,
norm. HCl | Luft + Luft | norm. $(NH_4)_2SO_4$ = — 0,057 „
norm. NH_4Cl | Gas + Gas | norm. HCl = — 0,014 „

G. C. Simpson bringt in einer Untersuchung Über den Voltaeffekt[2] in einen Käfig aus verzinktem Eisendraht die zu untersuchenden Metalle und verbindet sie mit dem einen Quadrantenpaar eines Elektrometers. Der Käfig wird mit dem anderen Quadrantenpaar und der Erde kurz geschlossen. Die Nadel bewegt sich langsam bis zu einem konst. Maximum. Es ergaben sich die Potentialdifferenzen des Zinkkäfigs gegen folgende Metalle:

Kupfer	Eisen	Zinn	Blei	Magnalium	Natrium
+ 0,70	+ 0,40	+ 0,25	+ 0,23	— 0,28	— 0,70 Volt.

1) Atti di Torino 38, 494—509; Beibl. 28. 128.
2) Physik. Z. 4. 480.

Die Einstellung der Elektrometernadel wurde dadurch beschleunigt, daß der Ionengehalt des Zimmers durch Röntgenstrahlen vermehrt wurde. Die Zahlen sind in Übereinstimmung mit denjenigen der Voltaschen Spannungsreihe.

J. Brown beobachtete ein Verschwinden des Voltaeffekts beim Erhitzen in Öl[1]. Kupfer- gegen Zinkplatten geben in Luft einen Elektrometerausschlag von 140 mm. Wenn man den Zwischenraum mit Öl füllt, so geht der Ausschlag auf 110 zurück; erwärmt man das Öl auf 145°, so verschwindet er und kehrt auch nach dem Erkalten nicht wieder. Nach Reinigung der Elektrode stellte sich die alte Potentialdifferenz wieder ein. Vf. glaubt, daß die elektrolytischen Häutchen, die die Metallplatten bedecken und die Potentialdifferenz erzeugen, aus dem Öl herausgekocht werden.

Lord Blythswood und H. S. Allen beschäftigen sich mit dem Einfluß der Radiumstrahlen auf die Kontaktelektrizität[2]. Wenn man die zwischen zwei Metallen befindliche Luft mit Radiumstrahlen behandelt, so nehmen die Platten je nach der Natur der Metalle versch. Potentialdifferenz an. Die Emanation wurde abgeschlossen, indem das Ra-Präparat mit Al umschlossen wurde, welches nur die α- und β-Strahlen durchläßt. Die sauber polierten Metallplatten wurden auf eine Bleiplatte befestigt, was die Potentialdifferenz etwas erniedrigt, aber nicht die Spannungsreihe ändert, und ihnen eine andere Bleiplatte gegenübergestellt. Die Spannungsreihe ist:

	Zn	Al	Sn	Bi	Sb	Fe	Cu	Ag	Au	Pt
Potential der oberen Platte	+0,05	+0,05	−0,05	−0,07	−0,09	−0,14	−0,15	−0,20	−0,20	−0,24
Potential der unteren Platte	−0,15	−0,14	+0,07	+0,11	+0,16	+0,23	+0,25	+0,33	+0,36	+0,40

N. Hesechus bestimmte den Einfluß der Deformation eines Körpers auf seine Fähigkeit, sich beim Reiben zu elektrisieren[3]. Vf. hat eine Reihe von Versuchen über Reibungselektrizität gemacht und stellt das Gesetz auf, daß beim Kontakt oder Reiben zweier Körper von gleicher chemischer Zus. derjenige positiv wird, dessen Oberflächendichte am größten ist. Die Oberflächendichte wurde durch Biegen, Druck oder Dehnung geändert. Der Effekt ist am größten bei Ebonit, am kleinsten bei Aluminium.

1) Phil. Mag. (6) **5**. 591—595; Beibl. Ann. Phys. **28**. 128.

2) Phil. Mag. (6) **6**. 701—707; Chem. Centr. **1904**. I, 141.

3) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. Teil 575—580; Chem. Centr. **1904**. I. 628.

Nach A. Schuller (Über die Potentialdifferenz der Metalle[1]) kann der Peltiereffekt kein Maß für die Potentialdifferenz zwischen Metallen sein. Vf. beabsichtigt Messungen mit einer genaueren Methode zu machen.

Endosmotische Versuche. — Die endosmotischen oder kataphoretischen Erscheinungen haben in letzter Zeit eine größere Beachtung gefunden, weil sie nicht nur für theoretische Untersuchungen, z. B. über Kontaktpotentiale und über die Theorie der Kolloide wertvolles Material geliefert haben, sondern auch in jüngster Zeit eine ungeahnte technische Verwendung gefunden haben. Wir geben eine kurze Übersicht über die bisherigen Kenntnisse und Erfahrungstatsachen auf diesem Gebiet an der Hand eines trefflichen Vortrages von G. Bredig über die Prinzipien der Anwendung der elektrischen Endosmose und damit zusammenhängende Erscheinungen des kolloidalen Zustandes[2]. Trennt man Kathoden- und Anodenfl. einer Elektrolysierzelle durch ein Diaphragma, so wird bekanntlich häufig infolge des Stromes die Fl. durch das Diaphragma hindurchgedrängt. Man muß zwischen den Fällen unterscheiden, bei denen die Fl. unverändert hindurchgedrückt wird und denjenigen, bei denen eine Konz-änderung dabei stattfindet. Den ersteren Fall hat man „elektrische Endosmose" oder „Kataphorese" genannt. Vf. beschreibt die Geschichte unserer Kenntnisse über dieselbe von den klassischen Untersuchungen von G. Wiedemann ab, nach welchen die durch elektrische Endosmose durch ein Diaphragma in der Zeiteinheit getriebene Fl-menge proportional der Stromintensität, unabhängig dagegen von der Dicke und dem Querschnitt des Diaphragmas ist. (Der Redner erinnert an die Analogie der elektro-endosmotischen Erscheinungen mit den einseitigen Resorptionen bei lebenden Organismen, die aus den Versuchen von Cohnheim u. a. hervorgeht.) G. Quincke zeigte dann in einer grundlegenden Arbeit, daß die Fl. elektrisch durch Kapillaren getrieben wird, so daß man also die Diaphragmen als eine Reihe von nebeneinander liegenden Kapillaren auffassen kann. Er zeigte, daß sowohl Größe als auch Richtung der Endosmose nicht nur von der Natur der Fl., sondern auch von der Natur des Diaphragmas abhängt. Als Spezialfall der elektrischen Endosmose ist die Fortführung suspendierter Teilchen durch den Strom aufzufassen; in dem einen Fall ist das Diaphragma das Feststehende und die Fl. das Wandernde,

1) Ber. d. ung. Ak. 18. 1—6; Beibl. Ann. Phys. 27. 655.
2) Vortrag vor dem V. intern. Kongreß, Z. Elektroch. 9. 738.

in dem andern dagegen bleibt die Fl. in Ruhe, und die suspendierten Teilchen wandern einer Elektrode zu. Quincke fand, daß Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspat, Braunstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Ton, Porzellanerde, Gasblasen aus Sauerstoff, Wasserstoff, Luft, ferner Schwefel, Seide, Baumwolle, Stärke, Lykopodium, Karmin, Papier, Federkiel, Elfenbein, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Elayl in der Richtung des negativen Stromes wandern, also zur Anode, wenn sie in Wasser suspendiert sind. In Terpentinöl gehen die meisten Substanzen in Richtung des positiven Stromes, mit Ausnahme des Schwefels. Also auch hier ist die Natur der Fl. und der suspendierten Teilchen für die Richtung ausschlaggebend. Quincke erklärte die Erscheinung bereits theoretisch damit, daß sich zwischen der Fl. und dem Diaphragma oder der Suspension elektrische Ladungen ausbilden, und daß, wenn die suspendierten Teilchen sich z. B. positiv gegen das Wasser laden, sie dem negativen Pol zuwandern müssen. Die Gschw. des Fortwanderns ist nach Quincke der Stromintensität proportional. Helmholtz gab dann eine ausführlichere mathematische Theorie der Endosmose und der Umkehrung dieser Erscheinung, der sog., von Quincke entdeckten „Diaphragmenströme". Wenn nämlich eine Elektrizitätsverteilung (Ladung) zwischen suspendierten Teilchen und der Fl. stattfindet, so muß, wenn man Fl. durch ein Diaphragma hindurchdrängt, Elektrizität erzeugt werden. Eine empirische Regel über das Vorzeichen der Ladung gab Coehn; danach lädt sich stets das Medium mit der höheren DC gegen das andere positiv. Gegen Wasser, welches, abgesehen von HCN und H_2O_2, die größte DC hat, soweit wir wissen, laden sich die suspendierten Teilchen infolgedessen meist negativ und wandern zur Anode. Nernst drückt das so aus, daß jede an der Berührungsstelle der beiden heterogenen Stoffe haftende Schicht Ionen enthält, und daß der spez. Teilungskoeffizient für jedes Ion in den beiden Medien ein versch. ist, so daß eine Trennung der Ionen erfolgt. Die Regel von Coehn erklärt sich dann so, daß die Lsl. der Ionen in versch. Medien im engen Zusammenhang mit den DC der Medien steht. Nach O. Knoblauch hängt die Ladung auch von der Diffusionsgschw. der Ionen aus dem einen Medium in das andere ab. Jedenfalls steckt in dieser Erscheinung, wie Nernst ebenfalls hervorgehoben hat, die heute noch nicht ganz einwandfrei gelöste fundamentale Frage nach dem Zustandekommen und den absoluten Werten der elektrischen Potentialdifferenzen zwischen sich berührenden Medien und damit ein Fundamentalproblem der wissenschaftlichen Elektrochemie.

Geringe Verunreinigungen der Medien können, wenn sie die Grenzoberfläche bedecken, auch in dünnster Schicht eine vollkommene Umkehrung der Erscheinung hervorrufen. Im Zusammenhang mit den Erscheinungen der elektrischen Endosmose steht, und ist vielleicht gleichbedeutend mit ihnen, das Wandern der Kolloide mit dem elektrischen Strom. Es gehen kolloidale Lsgg. von Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Schwefelkadmium, Silber, Gold, Platin, Anilinblau, Indigo, Fuchsin, Tannin, Karamel, Stärke, Hämoglobin, Mastix, Gummigutti zur Anode; dagegen zur Kathode Eisenoxydhydrat, Kadmiumhydroxyd, Methylviolett, Hofmanns-Violett, Magdalarot. Da die Heterogenität solcher kolloidaler Lsgg. durch eine Reihe von Eigenschaften derselben wahrscheinlich, vielleicht sogar sicher gemacht ist, so kann man die kolloidalen Lsgg. als eine Suspension ultra-mikroskopisch kleiner Teilchen auffassen, und damit fällt jeder Unterschied zwischen dem Wandern der Kolloide und der eigentlichen elektrischen Endosmose oder Kataphorese fort. Interessant ist, daß gewisse Kolloide, z. B. Eiweiß, in bezug auf die Richtung ihrer Wanderung von geringen Änderungen in der chemischen Zus. der Fl. abhängig sind, je nachdem man z. B. das wäss. Medium sauer oder alkalisch macht. Es muß also eine H·-Konz. der Lsg. geben, bei der Eiweiß nicht mehr elektro-endosmotisch wandert und die Moll. des Eiweißes keine Potentialdifferenz mehr gegen das Medium besitzen. Nach Hardy, der dieses entdeckt hat, soll das Eiweiß an diesem Punkte am leichtesten koagulierbar sein. Dieser Befund von Hardy bedarf aber noch einer Nachprüfung.

Bekanntlich werden Kolloide durch Elektrolyte besonders leicht koaguliert. Quincke bestreitet zwar, daß ein Zusammenhang zwischen koagulierender Wirkung und der Leitf. existiert, aber für jeden, der solche Versuche angestellt hat, ist der deutliche Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten in ihrer fällenden Wirkung im allgemeinen wenigstens unverkennbar, wenn auch wohl Ausnahmen vorkommen mögen. — Hardy fand, daß die zur Anode wandernden Suspensionen und Kolloide besonders leicht durch Kationen, die zur Kathode wandernden durch Anionen gefällt werden, und zwar soll nach Schulze die Fällung um so leichter geschehen, je mehrwertig das betreffende Ion ist, nach Spring soll hierfür seine Wanderungsgschw. mitbestimmend sein.

Zum Schluß weist Redner auf seinen Versuch hin, die Tatsache des elektrischen Gegensatzes zwischen Suspension und Fl. mit den Koagulations-, Sedimentierungs- und Adsorptionserscheinungen und den Kapillarphänomenen in Verb. zu bringen. Whitney und

Billitzer haben konstatiert, daß bei der Koagulation gewisser Kolloide durch versch. Salzlsgg. elektrolytische Spaltungsprodukte der Salze, z. B. die Base, in äquivalenten Mengen an der Oberfläche des koagulierenden Körpers sich bilde, was auf Elektrolyse nach dem Faradayschen Gesetz gedeutet werden kann. Die Verhältnisse bei der Koagulation von Suspensionen erinnern aufs lebhafteste an die Erscheinungen, welche Palmaer an Tropfenelektroden beobachtet hat, und Redner glaubt, daß die Koagulation mit den kapillarelektrischen Erscheinungen aufs innigste verknüpft ist, wobei natürlich auch die noch nicht genügend bekannten Beziehungen zwischen chemischer Zus. und Oberflächenspannung in einer Grenzfläche von fundamentaler Bedeutung sind.

Eine Reihe tatsachenreicher Arbeiten über den endosmotischen Transport von Fll. durch Diaphragmen hat Jean Perrin gemacht, die hauptsächlich den Zweck verfolgten, Beziehungen zwischen physikalischen und biologischen Erscheinungen aufzudecken. Wie die elektrische Endosmose eine Rolle bei den Kolloiden spielt, die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wandern, tut sie es wahrscheinlich auch bei den Körnchen und Zellchen, die die lebende Materie bilden. In seiner ersten Arbeit, Ermittelung der Bedingungen, welche das Zeichen und die Größe der elektrischen Osmose und der Kontaktelektrizität bestimmen[1], beschreibt Perrin zunächst einen App., mit dem sich die Endosmose leicht verfolgen läßt. Derselbe ist im wesentlichen ein U-Rohr, dessen einer Schenkel in seiner Mitte eine Lage fester poröser Substanz enthält; das Rohr ist mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt, die durch den Strom durch die feste Lage getrieben wird. Vf. hat damit zunächst den Einfluß der Natur der Fl. festgestellt. Wasser wandert bei weitem am besten. Auch wandern, mit in folgender Reihenfolge abnehmender Intensität, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol. Merklich ist die Osmose noch bei Aceton und Äthylacetat, sehr merklich bei Nitrobenzol. Benzol, Terpentin und Äther wanderten nicht. Man sieht, daß die mit elektrolytischer Diss-kraft begabten Stoffe wandern. Das folgt übrigens ohne weiteres aus dem Gesetz von Coehn[2], da die DC mit der Diss-konst. parallel geht.

In der zweiten gleichnamigen Arbeit zeigt Perrin[3], daß die meisten suspendierten Stoffe sich in Wasser mit dem negativen Strom bewegen, Baryumkarbonat aber umgekehrt wandert. Gewisse Unregelmäßigkeiten, z. B. daß manche Stoffe bald gegen, bald mit dem

1) C. r. 136. 1388—1391. 2) Jahrb. 5. 99. 3) C. r. 136. 1441—1443.

Strom wandern, brachten Vf. auf den Gedanken, daß die Größe der Osmose durch äußerst kleine Spuren gewisser Ionen bestimmt sein könnte. Äußerst kleine Spuren von Säure und Alkali, so z. B. auch CO_2, können den Sinn der Ladung vollkommen ändern. $CrCl_2$, CoO, ZnO und ZnS sind schwach positiv in neutralem Wasser, stark positiv in angesäuertem Wasser, stark negativ in basischem Wasser. NiO, positiv in saurem Wasser, ist schwach negativ in neutralem, stark negativ in basischem Wasser. CuO und $ZnCO_3$ sind neutral in neutralem, positiv in saurem, negativ in basischem Wasser. Vf. hat weiter die Osmose durch eine aus violettem Chromchlorid hergestellte Wand studiert. Die zugesetzten Elektrolyte, die die Wanderung des Wassers durch diese Wand ändern sollten, wurden in kleinen Mengen, etwa 0,01 normal, zugesetzt. Wenig oder nicht wirksam sind die Ionen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl', Br', J', NO_3', ClO_3', CH_3COO', CH_2ClCOO', CCl_3COO'. Die Wand wird positiv durch $H^{\cdot}$, negativ durch OH'. Man wird an die große Empfindlichkeit der lebenden Materie gegen Säuren und Basen erinnert.

In der dritten Arbeit[1] bestätigt Perrin seinen Befund, daß alle Ionen außer $H^{\cdot}$ und OH' fast gar nicht wirken. Er setzt seine endosmotischen Versuche bei Zusatz versch. polyvalenter Ionen fort. An sich wirken diese Ionen wenig, wenn die Lsg. aber schon sauer oder alkalisch ist, verstärken oder schwächen sie die Wirkung der OH'- und $H^{\cdot}$-Ionen. Zusammenfassend bemerkt Perrin folgendes: Die elektrische Osmose ist sehr geeignet, eine Ladung einer Fl. gegen einen festen Körper zu messen. Die Ladung hängt von der DC ab und ist durch die Ionen der Fl. bedingt. Die aktiven Ionen im Wasser sind $H^{\cdot}$ und OH', jedes lädt die Wand entsprechend seinem Zeichen. Deshalb haben die Wände in reinem Wasser keine Ladung, wenn ihre Wirkungen in demselben Verhältnis stehen, wie ihre Konzz. (d. h. also, wenn die Wirkung von OH' und $H^{\cdot}$ gleich ist), die Empfindlichkeit der Wirkung gegen Säuren oder Alkalien ist mindestens ebenso groß, wahrscheinlich größer als diejenige von Lackmus. Jedes polyvalente positive Ion vermindert die Wirkung der OH'-Ionen, jedes polyvalente negative die der $H^{\cdot}$-Ionen. Diese paralysierende Wirkung wächst mit der Konz. und namentlich mit der Valenz. Die gelösten Kolloide bestehen wahrscheinlich aus elektrisch geladenen Körnchen. Das Zeichen dieser Ladung ist zuweilen sehr empfindlich gegen schwachen Überschuß von Säure und Base. Die Kolloide werden durch Elektrolyte gefällt, und zwar vorzugs-

1) C. r. **137**. 513—514.

weise durch Elektrolyte mit polyvalenten Ionen, deren Ladung derjenigen der Kolloide entgegengesetzt ist, und um so leichter, je höher die Valenz des Ions (Schulze und Hardy).

In der vierten Arbeit[1] stellt sich Perrin die Fragen: Wie bilden sich kolloidale Lsgg.? Wie kann man sie unbegrenzt haltbar machen, ohne daß die großen Teilchen sich auf Kosten der kleineren vergrößern? Wie kommt es, daß oft die Partikelchen sich reversibel verkleinern oder vergrößern, wenn man die Zus. der Lsg. ändert? Wie kommt es, daß, wenn man gewisse Grenzen überschreitet, eine irreversible Fällung eintritt, besonders unter dem Einfluß polyvalenter Ionen? Vf. beantwortet die Fragen mit folgender Theorie: Die Oberflächenspannung und die Kohäsion begünstigen das Wachstum eines Teilchens, seine elektrische Ladung gegen die Lsg. dagegen ist eine innere Ursache der Zers., und es existiert ein Zustand, bei dem diese Einflüsse sich gegenseitig aufheben. Vf. denkt sich, und zwar wohl mit Recht, die Ladung fester Körper in Wasser entstehend durch Verteilung von $H^{\cdot}$ und OH'. Bei sehr kleinen Oberflächen kann die elektrische Belegung keinen gleichmäßigen Überzug bilden, da die Elektronen nicht teilbar sind, sondern man muß sie sich als auf wenige Stellen verteilt denken. Bildet sich nun in einer übersättigten Lsg. ein Keim, so bekommt dieser zunächst ein Elektron, lagert sich ein weiterer Keim dem ersteren an, so enthält das so entstehende Teilchen zwei Elektronen, die sich gegenseitig abstoßen, also eine Zerteilung des oben gebildeten Doppelkeimes hervorzurufen suchen. Die Anlagerung findet so lange statt, bis die abstoßende Wirkung der Elektronen der koagulierenden Wirkung von Kohäsion und Oberflächenspannung gleich geworden ist. Erniedrigt man künstlich die Ladung, so vereinigen sich immer mehr Keime, bis schließlich eine kritische Größe des Teilchens überschritten wird, was ein Ausfallen verursacht. Diese Änderung der Ladung kann man durch den Zusatz von Elektrolyten erreichen.

In einer Veröffentlichung Über den elektrolytischen Transport gewisser Ionen durch Gelatine[2] findet Aug. Charpentier folgendes. Wenn man einen Tropfen eines Elektrolyten auf Gelatine bringt, so diffundiert der Elektrolyt hinein, und es findet unter dem Einfluß eines Stromes eine Ionenwanderung wie im Wasser statt und zwar sind die Ionenbeww. im allgemeinen von derselben Größenordnung wie in wäss. Lsg. Doch nicht immer, denn das Chromation wandert mit einer Gschw., die der Bew. des $H^{\cdot}$-Ions nahe kommt,

1) C. r. **137**. 564—566. 2) Ib. **136**. 1652.

zum positiven Pol. In Ton findet die Wanderung der Chromatlsg. dagegen zum negativen Pol statt. Es superponiert sich also eine endosmotische Wanderung der gewöhnlichen Ionenwanderung, eine Tatsache, die bekannt ist.

Marcel Ascoli[1] findet, daß auch flüssiges Ammoniak endosmotisch wandert. Sendet man durch Ammoniak, welches durch eine Wand von Tonerde in zwei Teile geteilt ist, einen Strom, so wandert die Fl. dem Strom entgegen, aber sehr schwach. Löst man in dem NH_3 Natriummetall, so wandert die blaue Lsg. stark im Sinne des Stromes. Die Wanderung des NH_3 war wegen der großen DC desselben vorauszusehen.

E. van der Ven (Über den Transport von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom[2]) bringt bei der Berechnung der endosmotischen Überführung von Fll. durch poröse Wände eine Korrektion an, die dem durch Konz-änderungen während des Versuches entstehenden hydrostatischen Überdruck Rechnung trägt. Zieht man diesen letzteren Einfluß von den Beobachtungen ab, so erhält man Proportionalität zwischen Endosmose und Stromstärke. Er benutzte Lsgg. von $CuSO_4$.

M. Smoluchowski (Beitrag zur Theorie der elektrischen Endosmose und einiger damit zusammenhängender Erscheinungen[3]) erweitert die Helmholtzsche Theorie der Endosmose so, daß die Resultate von Wiedemann und Quincke theoretisch faßbar werden. Er behandelt auch theoretisch die Diaphragmenströme, also das umgekehrte Problem der Endosmose. Vf. bespricht eine Reihe von Naturerscheinungen, die der Endosmose ähnlich sind. z. B. die in Geißlerschen Röhren auftretenden Druckunterschiede usw.

Über die technische Anwendung der Endosmose macht Graf von Schwerin[4] im Anschluß an den Vortrag von Bredig S. 324 einige interessante Mitteilungen. Fein verteilte feste Stoffe, die entweder schwer oder nur mit Kosten, die in Anbetracht des Wertes des Materials zu groß sind, entwässert werden können, verlieren ihr Wasser, wenn man Strom hindurchschickt. Bringt man z. B. Torfschlamm oder Alizarinpaste auf ein feinmaschiges Sieb, das mit dem negativen Pol verbunden wird, und legt darüber in den Schlamm hinein die Anode, so wird das Wasser endosmotisch durch den Schlamm hindurch zur Kathode gezogen und fließt dort klar ab.

---

1) C. r. **137**. 1253—1254.

2) Arch. Mus. Teyl. 8. 93—119; Beibl. Ann. Phys. **27**. 461.

3) Krak. Anz. **1903**. 182—199; Beibl. Ann. Phys. **28**. 139.

4) Z. Elektroch. **9**. 739—741.

Mit 13—15 Kilowattstunden kann man 1 cbm Wasser aus dem Torf entfernen. Bringt man die Suspension von Alizarin, Torf oder Ton usw. in ein Bleigefäß, welches Kathode ist, und setzt eine Kohlenanode hinein, so setzt sich die feste Masse ziemlich trocken an der Anode ab. Die herausgebrachte Wassermenge ist annähernd proportional der Elektrizitätsmenge, aber versch. je nach der suspendierten Substanz.

Wilder D. Bancroft (Bemerkung über elektrische Endosmose[1]) bespricht den schädlichen Einfluß der Endosmose bei technischen Diaphragmenverfahren, z. B. bei der Alkalichloridelektrolyse, bei der Gefahr vorhanden ist, daß chlorhaltige NaCl-Lsg. endosmotisch in den Kathodenraum übergeht. In manchen Fällen wäre es wünschenswert, Osmose in der Richtung des negativen Stromes zu haben. Vielleicht sind Metalldiaphragmen dafür brauchbar. Vf. glaubt nicht, daß die Annahme, Osmose erzeuge keine Konz-änderungen, stets das richtige trifft. Es ist wahrscheinlich, daß Wasser durch Metallwände umgekehrt wandert als durch Tonwände, weil die DC der Metalle wahrscheinlich sehr groß ist.

Potentialänderung bei der Bildung von Ionen.

Potential Metall → Metallion. — Über eine Arbeit von Patten und Mott über Einzelpotentiale des Zn in wässerigen Lösungen siehe S. 402.

Bekanntlich haben zwei Platinelektroden in einer Lsg. gegeneinander oft eine merkbare EMK, die auch selbst nach längerem Kurzschluß nicht verschwindet. H. M. Tory und H. T. Barnes fanden in einer Experimentalstudie einiger Elektrodenwirkungen[2], daß nur der Gasgehalt der Lsg. für die EMK maßgebend ist. Wenn man z. B. eine Pt-Elektrode in lufthaltigem Wasser einer anderen Pt-Elektrode gegenüberstellte, die sich in Wasser befand, durch welches O_2 geleitet wurde, so vergrößerte sich die EMK zwischen beiden, wenn man die Fl. um die erste Elektrode herum erwärmte, d. h. sie von Luft und somit O_2 befreite. Vff. haben in ähnlicher Weise Elektroden aus versch. Metallen untersucht, und fanden die in folgender Tabelle verzeichneten elektromotorischen Kräfte:

Metall	Lufthaltig gegen luftfrei	O_2-haltig gegen luftfrei	H_2-haltig gegen luftfrei
Al	0,74 bis 0,80	0,810	0
Cd	—	0,125	—0,036
C	—	0,092	—0,175

1) Trans. Am. Elect. Soc. **3.** 361—363; Electroch. Ind. **1.**

2) Trans. Am. Elect. Soc. **3.** 95—100.

Metall	Lufthaltig gegen luftfrei	O_2-haltig gegen luftfrei	H_2-haltig gegen luftfrei
Cu	0,141	—	0
Fe	0,284 bis 0,240	0,240	0
Au	0,170	—	0
Pb	0,074	—	0
Pd	0,205	0,205 bis 0,235	—0,640
Pt	0,226 bis 0,212	0,210	—0,445 bis 0,308
Ag	0,105	0,081	+ 0,082
Sn	0,27	0,27	0
Zn	0,38	0,38	+ 0,181
Mg	0,020	—	—0,206
Hg	0,068	—	0
Ni	0,151	—	0,151

Bei allen Metallen ist das Potential gegen lufthaltiges Wasser ebenso groß, als wenn O_2 hindurchperlt. Die Potentiale sind additiv, wie folgende Anordnung zeigt. In ihr ist Ag(O) und Zn(O) das Symbol für Ag resp. Zn in von Sauerstoff durchflossenem Wasser.

0,80
Al(O) Al
0,986 0,206
Mg(O) Mg
0,02
0,986 ist berechnet.
0,989 wurde beobachtet.

0,105
Ag(O) Ag
0,75 1,02
Zn(O) Zn
0,38
0,75 ist berechnet.
0,73 wurde beobachtet.

Ähnliche Versuche liegen von Warburg und Markowski vor, die daraus gefolgert haben, daß die Metalle sich in O_2-haltiger H_2SO_4 schneller auflösen, als in O_2-freier.

Eine eingehende Untersuchung über das elektrochemische Verhalten des Aluminiums ist seit einigen Jahren an der Universität Wisconsin begonnen worden. Unsere Kenntnisse über dasselbe werden am besten illustriert durch folgende, zwei verbreiteten Lehrbüchern entstammende Aussprüche: 1. Aluminium wird nicht angegriffen von Schwefel- oder Salpetersäure; 2. Schwefel- und Salpetersäure wirken unmittelbar auf Aluminium ein. Auch sonst weist das Al manche unaufgeklärte Tatsachen auf. Dasselbe Metall, welches wegen seiner starken Positivität an der Luft bei gewöhnlicher Temp. schnell verbrennt, wenn es mit Hg in Berührung ist, verhält sich gegen verdünnte Säuren fast so edel wie Gold und Platin. C. F. Burgeß und C. Hambuechen[1] teilen in einer Ver-

1) Electroch. Ind. 1. 165—168.

öffentlichung über einige Laboratoriumsbeobachtungen an Aluminium so ziemlich alles in kurzen Worten mit, was man über das Al in elektrochemischer Beziehung weiß. Sie schließen sich zur Erklärung der Eigentümlichkeiten desselben der Ansicht an, daß die Erscheinungen durch eine dünne Oxydhaut auf dem Metall verursacht seien und besprechen die Erfordernisse, die an ein gutes Lötverfahren für Al zu stellen sind. Nachdem Vf. sich weiter über die elektrolytische Fällung des Al aus wäss. Lsg. und die Vermetallierung verbreitet haben, kommen sie an ihr eigentliches Thema, die Benutzung des Al als negative Elektrode (Lsg-elektrode in einem Daniell-Element). Es wird nach einem geeigneten Elektrolyten gesucht, und zu dem Zweck wird das Potential des Al in versch. Lsgg. gegenüber der Kalomelelektrode (— 0,56 Volt) gemessen. Die Resultate sind sehr merkwürdig. Einmal ist das Potential sehr abhängig von der Lsg. (KF-Lsg. z. B. 0,01, NaOH-Lsg. 1,147 Volt) und ferner ändert sich das Potential sehr stark im Laufe der Zeit, während welcher das Al mit der Lsg. in Berührung ist. Einige ganz besonders auffallende Meßreihen mögen hier wiedergegeben werden; die Zahlen bedeuten das Potential gegen die Kalomelelektrode in Volt

	Nach Stunden:								
Lösung:	0	0,8	1,5	5	6,2	21,6	28	78	100
$^1/_1$ NaOH	1,12	1,0	0,96	0,89	0,77	0,79	0,72	0,93	1,1
$^1/_1$ KF	0,01	—0,05	—0,05	—0,023	—0,023	—0,068	—0,08	—0,026	—0.053
$^1/_1$ NH_4F	0,93	0,62	0,6	0,56	0,21	0,22	0,37	0,40	0,45.

In ähnlicher Art verhalten sich sämtliche Elektrolyte gegen Al. Ref. zieht im Gegensatz zu den Vff. hieraus den Schluß, daß es ganz zwecklos ist, solche Messungen zu machen, da man nichts aus ihnen über das elektromotorische Verhalten des Al schließen kann. Man hat es hier eben nicht mit einer reversiblen, sondern mit einer vollkommen irreversiblen Elektrode zu tun, die noch außerdem von selbst ohne Stromdurchgang mit dem Elektrolyten reagiert.

Bei Gelegenheit einer eingehenden Arbeit über den roten Phosphor[1] hat R. Schenck die EMK der Phosphor-Wasserstoffkette gemessen. Roter Phosphor wurde mit einer Lösung von 1 Vol. $^1/_{10}$ n. HNO_3 auf 2 Voll. reinen Pyridins angerührt und auf eine Platinelektrode gestrichen; die andere Elektrode war eine H_2-Elektrode, Elektrolyt die eben erwähnte Lsg. Die EMK der Kette betrug 0,168 Volt bei 13,6°; die Phosphorelektrode ist negativ. Der Wert ändert sich mit der Zeit. Der rote Phosphor muß also imstande sein, $H^{\cdot}$ zu entladen; bei Einwirkung desselben auf Alkalien findet

1) Ber. 36. 979—995.

man tatsächlich stets H_2-Entw. Polyphosphidlsg. wurde elektrolysiert. Eine mit hellrotem Phosphor gesättigte Piperidinlsg. wurde an der Anode heller und ließ dort einen schwarzen Stoff ausfallen, vermutlich ein schwarzes Piperidinsalz der Phosphorwasserstoffsäure. An der Kathode entweicht H_2. Die Lsg. leitet aber sehr schlecht.

Potentiale von Legierungen. — H. W. Bakhuis Roozeboom (Zinnamalgam[1]) teilt Versuche von Van Heteren über die EMK von Zinnamalgam mit. Es wurden bei 25° die Potentialdifferenzen zwischen einem Amalgam von 16 Atom-Proz. Zinn gegen Amalgame versch. Zus. zwischen 0,001 bis 100 Atom-Proz. Zinn gemessen. Setzt man Sn dem Hg zu, so steigt das Potential bis 1,2% Sn an und bleibt dann konst. bis 99%. In diesem Gebiete bestehen also zwei Phasen unveränderlicher Konz. nebeneinander, eine fl. von 1,2% und eine feste von 99% Sn. Die Messungen wurden bei 25° und 50° ausgeführt, und es berechnet sich aus dem Temp-koeffizienten die Amalgamationswärme zu 3000 Kal., wenn 1 g Atom Sn aus einem Amalgam von 0,01% zu einem solchen von 1% übergeht. Es wurden noch die Erstarrungskurven der Legierungen aufgenommen.

In einer Arbeit über die Legierungen des Quecksilbers[2] sucht N. A. Puschin durch Gefrierpunktsmessungen chemische Individuen in den Legierungen von Hg mit Bi, Zn, Sn, Pb und Cd zu finden. Die Schmelzkurven gaben keinerlei Anhalt für die Existenz irgend welcher bestimmter chemischer Verbb., und deuten nach allem, was man über die Schmelzbarkeit dieser Legierungen weiß, darauf hin, daß Hg mit Zn und Bi mechanische Gemische, mit Cd, Pb und Sn dagegen feste Lsgg. bilden. Um diesen Befund zu bestätigen, wurde die EMK dieser Legierungen gegen das reine positivere Metall gemessen. Wenn die Legierung eine einfache Mischung ist, so hält sich das Potential derselben auf demjenigen des positiveren Metalls; bildet sich dagegen eine Verb., so findet sich an der Stelle, wo die Verb. liegt, ein plötzlicher Potentialabfall. Sind die Legierungen dagegen amorphe Mischungen, so muß sich das Potential allmählich von dem des positiveren auf das des negativeren herabbegeben. Folgende Tabelle enthält die Messungen des Vf.; sämtliche Versuche wurden bei 20° gemacht. Die Prozentzahlen bedeuten Atomprozente.

Zn | $^1/_1$ $ZnSO_4 7 H_2O$ | HgZn (die vier letzten Legierungen sind fl.)

HgZn enthielt:	89 bis 25	6,0	2,0	0,66	0,0% Zn
EMK in Volt =	—0,0020	+0,0008	+0,0091	+0,0243	∾ 1,27

1) Archiv néerland. sc. exact. et nat. [2] 8. 260—63; Chem. Centr. **1903**. II, 866.
2) Z. anorgan. Chem. **36**. 201—254; Russ. phys. chem. Ges. **34**. 856—904.

Bi | Bi-Nitrat | HgBi (die drei letzten fl.)

HgBi enthielt:	93,9 bis 44	1,34	0,35	0,0 % Bi
EMK in Volt =	∾ 0	—0,0202	+0,007	∾ 0,45

Sn | $^1/_1$ $SnCl_2 2H_2O$ | HgSn

HgSn enthielt:	93,9 bis 30 %	1,32	0,0 % Sn
EMK in Volt =	∾ 0,001	0,0015	∾ 0,5

Cd | $^1/_1$ $CdSO_4 {}^8/_3 H_2O$ | HgCd

HgCd enth.:	92,6	64,7	52,9	32,5	15,2	7,18	1,75	0,0 % Cd
EMK =	0,0007	0,007	0,0160	0,0379	0,0514	0,06	0,073	0,985

Pb | $^1/_1$ $PbNO_3$ | HgPb

HgPb enth.:	92,6	82,6	74,2	70,2	69,3	66,5 bis 1,8	0 % Pb
EMK =	0,001	0,0025	0,0031	0,0043	0,0046	**0,0063**	0,7645

Beim Zn und beim Bi haben die festen Legierungen sogar noch ein Überpotential, d. h. sie sind positiver als die beiden reinen Metalle. Das rührt vielleicht davon her, daß in den Legierungen die Metallatome beweglicher sind und dadurch leichter ihr eigentliches Potential zeigen. Die Hg-Zn-Legierung bleibt, wie die Tabelle zeigt, bis ungefähr 2 % Zn auf dem Potential des Zn, um dann stark abzufallen. Der Abfall beginnt da, wo die Legierungen anfangen, fl. zu werden. Beim Bi gibt die erste fl. Legierung noch ein Überpotential von 0,02 Volt. Dann sinkt sie schnell auf das Potential des Hg. Ähnlich verhält es sich mit Sn. Bei Cd findet ein langsames Sinken statt. Dieses Abfallen wird wahrscheinlich mit dem Aggregatzustand der Legierung irgendwie zusammenhängen. Merkwürdige Resultate ergab Pb. Das Potential sinkt bis zu 33 % Hg, bleibt dann konst. auf 0,0063, um dann plötzlich weiter zu sinken. Die Legierungen zwischen 66 % und 33 % Pb zeigen nun die Eigentümlichkeit, daß sie nur sofort nach dem Ansetzen der Ketten dieses Potential 0,0063 zeigen, daß sie aber nach einiger Zeit auf 0,1 Volt steigen. 0,0063 ist aber das eigentliche Potential, denn dieses wird wieder erreicht, sowie die Legierung mit einem Glasstabe umgerührt wird. Die Erscheinung, daß das Potential im Laufe der Zeit sinkt, dürfte also darauf zurückzuführen sein, daß sich die Oberfläche der Legierung bei der Berührung mit der Fl. irgendwie ändert. Daß 0,1 Volt nicht das wirkliche Potential dieser Legierung ist, geht schon daraus hervor, daß die Legierungen unter 33 % Pb diese Eigentümlichkeit nicht zeigen. Dieselben sind also offenbar fl. genug, um eventuelle Veränderungen auf der Oberfläche sofort durch Diffusion auszugleichen. — Die Potentialdifferenz zwischen reinem Cu und reinem Hg ergab sich zu 0,2250 Volt. Hierauf wurde ein feines chemisch reines Cu-

Band in Quecksilber getaucht. Das amalgamierte Kupfer enthielt 83,8 % Cu, das übrig bleibende Quecksilber etwa 1 % Cu. Die amalgamierten Bändchen zeigen ein dem reinen Cu überlegenes Potential. Die kleine Cu-Menge im Hg maskiert das Potential des Hg vollständig. Auch hier ist das Potential dem des Cu ähnlich oder sogar etwas überlegen. Das höhere Potential als reines Cu dürfte von dem fl. Zustand hervorgerufen sein. Also auch Cu bildet mit Hg, ebensowenig wie die anderen Stoffe, eine chemische Verb. Vf. gibt noch eine Anzahl von Abbildungen über die Mikrostruktur der Legierungen.

Auf eine Fehlerquelle, die bei der Potentialmessung von Legierungen nicht genügend beachtet ist, macht Wilder D. Bancroft in einem Vortrage Elektromotorische Kraft von Legierungen[1] aufmerksam. Wenn man eine gegossene Legierung langsam abkühlt, so stellt sich nicht immer Gleichgewicht zwischen den einzelnen Phasen derselben her. Z. B. bildet sich in der Cu-Sn-Legierung von mehr als 34 % Cu Cu_3Sn, CuSn und Sn, während wenig Cu_3Sn, viel CuSn und kein Sn vorhanden sein dürfte. Das verursacht falsche Resultate, wenn die feste Phase, die bei höherer Temp. erscheint und beim Abkühlen unberechtigterweise bestehen bleibt, wie hier das Sn, unedler ist gegenüber der Lsg., mit der die EMK gemessen ist. Man kann das vermeiden, wenn man die Legierung noch einmal auf den Quadrupelpunkt erwärmt, bis Gleichgewicht erreicht ist. Vf. hat Legierungen gegen $SnCl_2$ gemessen. Legierungen über 65 % Sn haben das Potential des Sn, ob erwärmt oder nicht. Zwischen 45—65 % Sn haben sie eine Potentialdifferenz gegen Sn, wenn sie erwärmt sind, keine, wenn sie nicht erwärmt sind. Bei schnellem Abkühlen entstehen Legierungen, die freies Sn enthalten. So lange das Gleichgewicht nicht sicher eingestellt ist, sind die Folgerungen, die man aus Dichte-, EMK-, Rk-Wärme-, Festigkeits-, Leitf.- und mikroskopischen Messungen zieht, irreführend.

Die elektromotorische Kraft von Legierungen von Zinn, Blei und Wismut hat E. S. Shepherd gemessen[2]. Durch chemische Untersuchung hat Vf. gefunden, daß aus einer Schmelze von Sn mit Pb oder Bi das Sn beim Abkühlen rein auskristallisiert, während aus einer Mischung von Pb und Bi zwei versch., beide Metalle enthaltende Phasen entstehen. Vf. bestimmt in vorliegender Arbeit, um diesen Befund zu kontrollieren, die EMK versch. zus.

1) Trans. Am. Electroch. Soc. 3. 287—288.
2) J. Physic. Chem. 7. 15—17.

Legierungen gegen die reinen Metalle. Der Elektrolyt war bei allen Versuchen von gleicher, aber unbekannter Zus., da es nur auf die relativen Zahlen ankam. Die EMK in Millivolt von Bi-Sn-Legierungen gegen Zinn (dieses war stets Anode) in einer Zinnchloridlsg. ist:

°/₀ Bi . .	0	10	20	50	70	80	85	90	95	100
EMK . .	0,02	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,05	0,12	377,4.

Die Werte bis 95 $^0/_0$ liegen innerhalb der Versuchsfehler, woraus sich ergibt, daß eine Spur des Sn dem Bi ein dem Sn gleiches Potential verleiht. Bi-Pb gegen Pb in gesättigter $PbCl_2$-Lsg. ergab (Blei ist stets Anode) in Millivolt:

°/₀ Bi . .	2	5	10	30	50	70	80	90	95	98	100
EMK . .	1,12	1,36	2,57	2,57	2,50	2,60	2,57	2,57	3,50	4,5	323,1.

Bis 10 $^0/_0$ steigt die EMK, wird dann konst., und steigt von 90 $^0/_0$ ab wiederum. Von 0—10 $^0/_0$ bildet sich also nur eine feste Phase versch. Zus., von 10—90 $^0/_0$ gibt es zwei Phasen konst. Zus., und von 90—100 $^0/_0$ wieder nur eine von variabler Zus.

Passivitätserscheinungen. — Wir haben hier über zwei Versuche zu berichten, die Passivitätserscheinungen an Metallen mit mehreren Oxydationsstufen zu erklären, die aber beide nicht als abschließend betrachtet werden können.

Über den Versuch von Wolf Johannes Müller (Zur Passivität der Metalle[1]) berichten wir nach einem Vortrage, den der Vf. auf der 11. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft gehalten hat. Zur Erklärung der Passivität der Metalle stehen sich zwei Theorien gegenüber, von denen die eine eine Oxydschicht auf dem Metall, die andere eine Änderung des Metalles selbst annimmt. Die erste Theorie hat manches gegen sich, z. B. den Umstand, daß Fe, welches in Luft eine Reflexion von 60 $^0/_0$ des auffallenden Lichtes zeigt, diese seine Reflexion durch Passivierung nicht ändert, so daß eine Oxydschicht von optisch meßbarer Dicke nicht vorhanden sein kann. Redner versucht eine Erklärung ausgehend von der Elektronentheorie. Nach der von Riecke und Drude entw. Elektronentheorie besteht in einem Metall Gleichgewicht zwischen freibeweglichen negativen Elektronen und positiv geladenen Metallionen:

$$\text{Metall} \rightleftarrows \text{positive Metallatome} + \text{negative Elektronen.}$$

Die Leitung im Metall wird nur durch die negativen Elektronen besorgt. Dient ein Metall als Anode, so geht es entweder als Ion in Lsg. oder gibt positive Elektronen ab, die Oxydationsvorgänge verursachen.

1) Ber. Naturf.-Ges. Freiburg **14**. 190—198; Z. Elektroch. **10**. 518—521.

Gemeinsam ist diesen Vorgängen der Abgang von positiven Elektronen. Der Unterschied zwischen der niedrigst beobachteten Polarisationsspannung an einer unangreifbaren Elektrode und der EMK eines löslichen Metalls gegen die Lsg. gibt ein angenähertes Maß der Kraft, mit der das positive Elektron von den Metallatomen festgehalten wird. Diese Kraft ist nach Hittorf um so kleiner, je höherwertig das Metall in Lsg. geht. Bei Metallen, die unangreifbare Elektroden bilden, ist diese Kraft kleiner als diejenige, mit der man das Ion noch im Metall spalten kann.

Bildet ein Metall Anode, so herrscht dort ein starker Potentialabfall, weil dort die große Leitf. im Metall in die geringe des Elektrolyten übergeht. Es werden dort die leichtbeweglichen negativen Elektronen aus der Anode herausgesaugt, und der Ausgleich stellt sich durch Inlsg-gehen des Metallions her. Durch den Abgang der negativen Elektronen wird obiges Diss-gleichgewicht gestört, die Metalle nehmen mehr positive Ladungen auf und gehen entweder als möglichst hochwertiges Ion in Lsg., oder, wenn die Kraft, mit der die Elektronen vom Metall festgehalten werden, klein ist, was nach dem Schluß des vorigen Absatzes um so öfter der Fall ist, je höherwertig das Metall ist, so wird das Metall passiv und sendet die positiven Elektronen in Lsg. Das entgegengesetzte findet an der Kathode statt. Dort wird die Diss. im Metall durch die überschüssigen herankommenden negativen Elektronen zurückgedrängt, und das Metall nimmt als Kathode seine niedrigste Wertigkeit ein. Redner sucht mit dieser Auffassung die Passivitätserscheinungen zu erklären. Passivierung tritt nur ein, wenn ein Metall Anode ist, entweder diejenige eines von außen zugeführten Stromes oder durch Ausbildung von Lokalströmen; Aktivierung tritt ein, wenn es Kathode ist. Bei den Lokalströmen kommt es auf die depolarisierende Kraft des Elektrolyten an, welche von beiden Einflüssen überwiegt, der kathodisch aktivierende, oder der anodisch passivierende. Die Aktivierung von Pt durch Wechselstrom geht so vor sich, daß der negative Strom aktiviert, der positive wieder passiviert, und bei Überlagerung eines Gleichstroms geht das Pt zweiwertig in Lsg. Mangan geht in schwachsaurer Natriumphosphatlsg. bei genügend hoher Stromdichte (0,07 bis 0,15 Amp. pro qcm) als Manganiphosphat in Lsg., gleichzeitig entw. sich Sauerstoff. Dieser Vorgang ist mit starken Schwankungen des Potentials begleitet. Die Passivität des Mangans ist so labil, daß es sogar als Anode in den aktiven Zustand zurückfällt. Redner beschreibt nun seine Versuche über die Messung der Reflexionen des Lichtes an Eisen genauer.

In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion teilt Bernouilli mit, daß das Cr auch in nichtleitenden Fll. ohne Strom, z. B. in einer Lsg. von Chinon in Benzol, passiv wird; heiße Kochsalzlsg. oder Kochen in Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin, Anthracen usw. macht es aktiv. Elbs teilt mit, daß das Cr in Chinon passiv wird. Bredig ist der Ansicht, daß die optischen Versuche keinen Beweis bilden, es frägt sich, wie dick eine Schicht sein muß, um eine optische Veränderung hervorzurufen. Chemische Schichten können dünner als 10^{-8} cm sein, und doch die Eigenschaften eines Metalles ändern. Muthmann hat eine große Reihe von Metallen untersucht und hat gefunden, daß außer Cr und Fe auch Mo, W, Nb, Co, V, Ni und Ru passiv werden können. Durch Abschleifen der Oberfläche werden sie aktiv, und mit dem Abschleifen ändert sich infolgedessen auch das Potential. Wahrscheinlich ist das wahre Potential bei allen diesen Metallen höher, als man bis jetzt angenommen hat. So z. B. wirkt Luft passivierend. Ganz besonders große Potentialverschiedenheiten zeigt das Niob, es kann zwischen $+0,77$ und $-2,0$ Volt schwanken. Muthmann glaubt, daß der O_2 der Luft bei der Passivierung eine Rolle spielt, denn die Passivierung tritt ein, wenn irgendwie O vorhanden ist. Vielleicht sei das passive Metall eine Auflsg. von O im Metall. Müller erwidert, daß kleine Mengen eines Fremdmetalles im allgemeinen das Potential eines positiveren Metalles nicht ändere, wie z. B. das Potential des Zn durch Amalgamierung nicht beeinflußt wird. Deshalb kann man auch nicht annehmen, daß durch die Auflsg. von etwas Sauerstoff in dem Metall so starke Potentialänderungen auftreten.

Wie jedes Potential „Elektrode $\rightarrow$ Lsg." einem chemischen Vorgang entsprechen muß, so auch das Potential des passiven Eisens gegen die Lsg. Das Potential $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ liegt nach Neumann bei etwa $+0,5$ Volt, dasjenige des Vorganges $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ läßt sich nach Luthers Formel zu etwa $+0,273$ berechnen. Meßbar ist dasselbe nicht. Das Potential des passiven Eisens liegt aber noch um 1 Volt tiefer. C. Fredenhagen hat sich in einer Arbeit Über die Passivität des Eisens und über die an Eisenelektroden beobachteten periodischen Erscheinungen[1] das Ziel gesetzt, den chemischen Vorgang festzustellen, der dem Potential des passiven Eisens entspricht. Zunächst bespricht er die beiden Theorien, die bisher über die Passivität aufgestellt sind. Finkelstein[2] nimmt an, daß auf dem Fe eine besondere Modifikation des Metalles entsteht.

1) Z. physik. Chem. **43**. 1—40. 2) Jahrb. 8. 312; Z. physik. Chem. **39**. 91.

Dieses Entstehen müßte aber an ein bestimmtes Potential gebunden sein, womit im Widerspruch steht, daß der Eintritt der Passivität in versch. Elektrolyten bei versch. Potential stattfindet. Auch die Annahme von Finkelstein über eine variable Zus. der Mischung der beiden Modifikationen an der Oberfläche bietet nicht viel Wahrscheinliches. Die zweite Theorie nimmt eine Oxydschicht an. Abgesehen davon, daß schon durch frühere Versuche diese Annahme unwahrscheinlich gemacht ist, so ist direkt damit im Widerspruch die Tatsache, daß Fe auch in KCN-Lsg. passiv werden kann. Vf. polarisierte eine Eisenspitze in 0,1 n. H_2SO_4 und stellte eine Kurve auf über die Beziehung zwischen der Stromstärke und der Polarisation. Die folgenden Zahlen sind die gegen die Kalomelelektrode gewonnenen: Die Eisenspitze ist aktiv, so lange das Polarisationspotential kleiner ist als 0,54 Volt, und passiv, sobald es größer ist als 1,08. Für die dazwischen liegenden Polarisationspotentiale kann die Eisenspitze aktiv oder passiv sein, jenachdem, ob man sich auf der Aktivierungs- oder Passivierungskurve befindet. Im Gebiet der Aktivierungskurve nimmt die Stromstärke anfangs mit der Polarisationspannung zu, beginnt aber bei höherer Spannung wieder zu sinken und zwar um so mehr, je näher diese dem Werte 1,08 kommt. Gleichzeitig fällt das Potential der Eisenspitze bedeutend herab. Aus seinen und früheren Versuchen anderer Forscher zieht Vf. den Schluß, daß die Aktivität von einer Gasschicht auf dem Eisen herrührt. In den meisten Fällen besteht die Gasschicht aus Sauerstoff; bei der Passivierung in Salpetersäure kann sie auch aus Stickoxyd bestehen. Vf. erörtert, wie die meisten bisherigen Beobachtungen sich mit dieser Theorie erklären lassen. Die Einzelheiten seiner Beobachtungen und Zusammenstellungen lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben, weil sie sehr viel Einzeltatsachen enthalten, und nicht am wenigsten aus dem Grunde, weil die Darst. des Vf. leider eine sehr unübersichtliche ist. Setzt man der Lsg. Halogenwasserstoffe zu, so verschwindet die Passivität und es erscheinen Schlieren an der Anode. Die Schlieren entw. freiwillig Gas, woraus Vf. schließt, daß sie eine Lsg. von Eisenchlorid neben Eisenhypochlorit sind. Vf. hebt selbst hervor, daß mit dieser Theorie die ganze Frage noch nicht gelöst ist, da sowohl über das Wesen der Gasbildung, wie auch über die Bedingungen ihres Entstehens nichts Genaueres bekannt ist.

Im zweiten Teil seiner Arbeit wendet Vf. sich der Beschreibung und Erklärung der periodischen Erscheinungen bei der Auflg. des Fe und an Eisenelektroden zu und sucht die bisherigen und eigene Beobachtungen mit Hilfe seiner Theorie zu erklären.

Eine interessante Anwendung der Passivitätserscheinungen auf die technisch so wichtigen Erscheinungen des Rostens von Fe macht M. Mugdan in einer Untersuchung über das Rosten des Eisens und seine Passivität[1]. Vf. bespricht zunächst die zum Teil sehr weit zurückliegenden Erfahrungen über die Bedingungen, bei welchen Fe rostet, und kommt zu dem Schluß, daß Feuchtigkeit und Sauerstoff, letzterer mindestens bei Abwesenheit von CO_2, erforderlich und hinreichend sind, um weiches Fe zum Rosten zu bringen. C-armes Fe und Gußstahl rosten gleich schnell; auch ferrum reductum rostet. Beim Rosten entstehen mindestens zwei Oxydationsstufen, Ferri- und Ferrohydrat, denn unter der rotbraunen äußeren Schicht findet sich stets eine schwarze Lage, die die Rk. des $Fe^{\cdot\cdot}$-Ions gibt. Der Rost breitet sich von gewissen Stellen aus, wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen im Fe und dadurch entstehenden Lokalströmen. Daß der Vorgang nicht an Organismen gebunden ist, versteht sich wohl von selbst, zeigt sich aber auch dadurch, daß die Erscheinung qualitativ und quantitativ unter sterilem Wasser dieselbe ist. Für die Geschwindigkeit des Rostens ist nach dem Ohmschen Gesetz außer der EMK der reagierenden Kombination auch die Leitf. des Elektrolyten maßgebend. Um dies zu prüfen, wurde gebogener Blumendraht mit versch. Elektrolyten geschüttelt. Die Auflsg-gschw. ergab sich für Chloride der Alkalien und des Ba ungefähr gleich groß (die Fehlerquellen bei diesen Messungen betragen bis zu 40 %, hauptsächlich deswegen, weil das Rosten von bevorzugten Stellen ausgeht). So betrug

in Lsg. von . . .	NaCl	KCl	NH_4Cl	$BaCl_2$
der Angriff: mg/Tag	3,4	4,6	3,3	5,6.

Konz. Kochsalzlsgg. sind weniger wirksam als verd. Eisen und Stahl rosten in reinem Wasser relativ langsam, rascher in KNO_3-Lsg., am stärksten in den Lsgg. der Chloride, Bromide, Sulfate und Perchlorate. Auffallend ist, daß Chlorate und Jodate einen verzögernden Einfluß auf das Rosten haben, das Fe bleibt wochenlang blank, desgl. in Acetaten und Oxalaten. In KJ rostet das Eisen, in NaF rostet es sehr langsam, in $KMnO_4$ bildet sich ein dunkler Überzug. Gußeisen zeigt stets eine größere Neigung zum Rosten, z. B. auch in der Chloratlsg., welche es zu Chlorid oxydiert. Die Reihenfolge der versch. Salzlsgg. in bezug auf die Begünstigung oder Hemmung des Rostens bleibt dieselbe in schwach saurer Lsg., in schwach alkalischer Lsg. und bei Zusatz von Oxydationsmitteln. Das überein-

1) Z. Elektroch. 9. 442—455.

stimmende Verhalten sonst so versch-artig wirkender Verbb. wie $KClO_3$, KCN, KOH, Oxalat, Acetat usw. als Verzögerer und KCl, K_2SO_4, $KClO_4$ als Beschleuniger der Rostbildung ist sehr auffällig, besonders auch deswegen, weil nach der Theorie der Elektrolyt überhaupt nicht wirken sollte. Die Theorie von Ihle, der einen Unterschied im Verhalten neutraler und alkalischer Lsg. aus der Nernstschen Formel ableitet, ist falsch, denn man bekommt den Ausdruck für die EMK des Vorganges

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Fe} \cdot p_{O_2}}{K},$$

also unabhängig von der OH'-Konz. Damit stimmt überein, daß das Rosten in alkalischer Kochsalzlg. ebenso schnell geht wie in neutraler. Erst ein Gehalt von 0,05 n. OH' verhindert die Rostbildung einigermaßen. Die verzögernde Wirkung von Elektrolyten, auch die von Alkali, läßt sich durch Chloride aufheben, so daß also das Alkali sich in seinem Verhalten in jeder Hinsicht an die übrigen Verzögerer anschließt. Vf. bespricht eine Theorie von A. Krefting[1], die sich ebenfalls mit den Tatsachen nicht deckt.

Vf. bestimmte nunmehr die Potentiale in den versch. Lsgg. Das allgemeine Ergebnis der Messungen ist, daß die von der Theorie geforderte Unabhängigkeit der Potentiale von der Natur des Elektrolyten nicht vorhanden ist; infolgedessen ist auch der verzögernde Einfluß nicht allein den Änderungen des Wid. der Rk. wegen der versch. Leitf. der Elektrolyte, sondern hauptsächlich ihrer Einwirkung auf das Potential zuzuschreiben. Ein qualitativer Vergleich zeigt, daß das Potential mit der Auflösungsgschw. parallel geht, d. h. daß das Fe in dem Elektrolyten um so edleres Potential hat, je weniger es von ihm angegriffen wird. Die folgenden Potentialzahlen beziehen sich auf die Einheit $H \rightarrow H^{\cdot} = 0$. Die einzelnen Messungen waren recht schwankend, besonders stellen sich die edleren Potentiale erst nach vielen Stunden ein; in der ersten Zeit scheint das Eisen unedler zu sein. Das ist der Grund, weshalb Hittorf[2] bei geöffnetem Stromkreise keine Unterschiede der Potentiale in den versch. Lsgg. fand. Manchmal gelang es überhaupt nicht, z. B. in reinem 0,1 n. Natriumacetat, das Potential zu erhalten; es blieb vielmehr tagelang bei + 0,42 Volt, wobei dann der Draht rostete.

---

1) Om nogle Metallers Oxydation ved noitrale Saltes Medwirken Christiania 1892 und Chem. Ind. 1898. Nr. 23.

2) Z. physik. Chem. 34. 385.

$FeSO_4$	+ 0,34 bis 0,42,	$KClO_3$	— 0,08 bis + 0,07,
H_2SO_4	+ 0,27 „ 0,32,	$NaC_2H_3O_2$	— 0,18 „ + 0,02,
$C_2H_4O_2$	+ 0,26 „ 0,32,	„	+ 0,42,
KCl u. NaCl	+ 0,32 „ 0,42,	NaOH u. KOH	+ 0,02 „ + 0,12,
KBr	+ 0,24 „ 0,36,	NH_3	— 0,18,
KJ	+ 0,19 „ 0,27,	KCN	— 0,18 „ — 0,02,
NaFl	+ 0,27 „ 0,3,	$KMnO_4$	— 0,86,
K_2SO_4	+ 0,32 „ 0,42,	$K_2Cr_2O_2$	— 0,44.
$KClO_4$	+ 0,42,		
KNO_3	+ 0,16 „ 0,30.		

Bei Stahl ist die Lage der Potentiale dieselbe wie bei Weicheisen, Gußeisen verhält sich edler als die anderen Eisensorten, im Acetat z. B. + 0,45, in Chlorat + 0,15 bis 0,25 Volt. Die Potentiale sind alle edler als das O_2-Potential, so daß eine Oxydation danach in allen Elektrolyten möglich wäre. Das in $KMnO_4$ gemessene Potential ist nicht dem Metall zuzuschreiben, sondern der dasselbe verdeckenden Verb. (s. S. 241). Zusatz von wenig $FeSO_4$ hat keinen Einfluß, viel $FeSO_4$ verunedelt das Metall. Zusatz von NaCl zur Alkalilsg. verunedelt das Metall. Mit steigendem Alkaligehalt dagegen wird, solange derselbe gering bleibt, das Eisen edler:

NaOH	0,0005	0,005	0,05 n.
ohne NaCl	+ 0,26	— 0,05	— 0,06 Volt,
bei Zusatz von NaCl (0,1 n.)	+ 0,27	+ 0,24	+ 0,02 „

In Alkali ist das Fe seinem Potential nach für gewöhnlich kein wasserzersetzendes Metall, abgesehen von sehr starken Laugen, in denen es auffallenderweise wieder sehr unedel wird.

Diese Verschiedenheit der Potentiale bedeutet also, daß die Vorgänge nicht in allen Elektrolyten dieselben sind. Es scheinen zunächst sechs versch. primäre Vorgänge möglich, da, soweit bekannt, vier Stoffe hier in Betracht kommen: Eisen, Ferrohydrat, Ferrihydrat, Eisensäure und da aus jeder niedrigeren Stufe eine höhere entstehen kann. Vf. erörtert die versch. Möglichkeiten, kommt aber zu keinem definitiven Schluß.

Schließlich bespricht Vf. das passive Verhalten des Fe, indem er die früheren Beobachtungen zusammenfaßt und eigene hinzufügt. Daß es sich nicht um eine schützende Oxydschicht handelt, geht außer anderem auch daraus hervor, daß reduzierende Stoffe wie KCN oft die Passivität hervorrufen, während starke Oxydationsmittel, z. B. $KClO_4$, ohne Wirkung sind. Allgemein von Interesse ist, daß alle untersuchten Salze mit schwachen Anionen sich als passivierend zeigten, was

wohl auf die, wenn auch geringe Alkalität (infolge Hydrolyse) zurückzuführen ist, während anderseits die als aktivierend befundenen Lsgg. sämtlich starke Anionen enthalten. Vf. bespricht nun einige einzelne Beobachtungen, die zum Teil vollkommen rätselhaft bleiben, weil man die Ursache der Passivität noch nicht kennt. So z. B. fällt Fe aus einer $Cu(NO_3)_2$- oder $AgNO_3$-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. und bei Abwesenheit von viel Säure das edlere Metall nicht aus. Ähnliches hat Hittorf beim Cr gefunden. Erst wenn man Chlorid hinzusetzt, beginnt die Ausfällung. Eisen schlägt bei wochenlanger Berührung mit $Cu(C_2H_3O_2)_2$ kein Cu nieder, auch nicht bei Zusatz von $KClO_3$ und KNO_3, dagegen sofort, wenn NaCl und Na_2SO_4 zugegen sind. Ebenso wirkt Fe nicht auf eine Silberlsg., auch nicht wenn KNO_3, $KClO_3$, Acetat oder NH_3 hinzugesetzt werden. Sowie man aber NaCl (nicht zu wenig) hinzusetzt, beginnt die Ausscheidung, gleichgültig ob das NaCl im Überschuß vorhanden ist oder nicht. Chlorionen wirken also in sehr starker Verd. und das Ag wird auch bei einer Ag-Konz. ausgefällt, in der das Ag rund 0,4 Volt unedler ist als in der $AgNO_3$-Lsg., aus welcher das Ag ohne Cl durch Fe nicht ausgefällt wird. Deckschichtenbildung kann nicht die Ursache des Ausbleibens der Rk. sein, weil auch in dem Elemente Fe | KNO_3 | $AgNO_3$ | Ag bei Kurzschluß keine Metallfällung stattfindet, sondern Spannung und Strom sofort auf Null sinken. Gemischte Lsgg. zeigen im allgemeinen ein dem Mischungsverhältnis der aktivierenden und passivierenden Bestandteile entsprechendes Verhalten; so wird z. B. eine $AgNO_3$-Lsg., welche mit viel $KClO_3$ versetzt ist, von Fe nicht mehr reduziert, wenn man einen Überschuß von KCl zufügt. Man kann solche gemischte Lsgg. benutzen, um den Passivitätsgrad des Metalles qualitativ zu bestimmen. Das Eisen wird auch in sehr konz. Schwefelsäure passiv. In verd. Säure hat es gegen die H-Elektrode + 0,2 bis 0,3 Volt, in konz. reiner Säure das Potential + 0,04 Volt. Gußeisen zeigte in derselben Säure ein noch edleres Potential, nämlich etwa — 0,1 Volt. Auch Zinn, dessen Passivität in konz. HNO_3 bereits von Dumas entdeckt ist, zeigt in dieser Säure das Potential einer unangreifbaren Elektrode: — 1,06 Volt. Auch Aluminium erhält in konz. HNO_3, in welcher es, wie auch in verd., intakt bleibt, das edle Potential von — 0,96 Volt. Bei diesem Metalle, dessen Oxyd sicherlich kein hohes Oxydationspotential zeigen könnte, ist das edle Potential noch schwerer erklärbar. Vf. zeigt, daß für die Erklärung Ausbildung einer Oxydschicht nicht ausreicht. Der passive Zustand ist also sehr verbreitet; Fe und Cr zeichnen sich nur dadurch aus, daß er bei ihnen ganz besonders ausgeprägt erscheint.

Eine technische Verwendung des passiven Zustandes von Eisen beschreibt Charles F. Burgess[1]. Die Entfernung des Cu von Stahlstäben, die in der Fahrradindustrie oft ausgeführt werden muß, ist deshalb elektrolytisch bisher nicht möglich gewesen, weil das Fe anodisch vor dem Cu in Lsg. geht, die Stahlstäbe also bei der elektrolytischen Entkupferung angegriffen werden. Die Lsg. dieser Aufgabe ergibt sich, wenn man als Elektrolyten Natriumnitratlsg. wählt, in der das Fe passiv wird und sich so unverletzt vom Cu befreien läßt. Die Methode hat sich in größerem Maßstabe in der Technik eingebürgert. Man kann auf gleiche Weise Ag, Pb, Sn usw. vom Fe entfernen, nur nicht Ni, welches selber passiv wird. Das Potential des Fe (Kalomelelektrode — 0,56) beträgt + 0,02 Volt in $NaNO_3$; sendet man aber Strom hindurch, bei dem das Fe Anode ist, so schlägt das Potential nach — 0,2 Volt um. Der Umschlag ist schneller zu erreichen, wenn man dem Nitrat etwas $NaNO_2$ zusetzt; darauf beruht auch die Erscheinung, daß Fe in reiner $NaNO_3$-Lsg. erst aktiv wird, nachdem längere Zeit Strom durchgegangen ist, durch den etwas Nitrit entsteht. — Reed stellt in der Diskussion die merkwürdige Frage, ob Burgess das PbO_2 „den passiven Zustand des Bleies" nenne, da das Blei sich doch ähnlich verhielte!

Oxydationspotentiale. — W. Nernst[2] berechnet in einer Arbeit über das Stabilitätsgesetz des Wasserstoffsuperoxyds das Bildungspotential des H_2O_2. Nach Luther, Haber und Bornemann ist das H_2O_2 in wäss. Lsg. stabil, wenn es eine Konz. von etwa 10^{-10} hat. Da H_2O_2 eine endothermische Verb. ist, so muß bei wachsender Temp. seine Gleichgewichtskonz. größer werden. Nach Bornemann[3] ist die Affinität der Rk. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ bei 18° ungefähr 0,3 Volt. Daraus berechnet sich die Konz. des H_2O_2 beim Gleichgewicht zwischen H_2O und O_2 zu $10^{-10,4}$. Aus der Zus. des Destillats von verd. H_2O_2 berechnet Vf. die Gleichgewichtskonst. für den Gasraum zu $10^{-25,5}$. Setzt man die Wärmetönung, welche 44325 beträgt, ein, so gilt die van't Hoffsche Formel für alle Tempp.

$$\log K = 7{,}7 - \frac{9696}{T}.$$

Es würden also schon bei 1260° die drei Stoffe in den Konzz. 1 nebeneinander beständig sein. Vf. glaubt, daß der Wert 0,3 Volt

1) Auszug aus den Transactions of the Am. Chem. Soc. 4. 31—37 (1903).
2) Z. physik. Chem. 46. 720—724.
3) Z. anorgan. Chem. 34. 29.

nur ein unterer Grenzwert ist. Mit 0,374 bekommt man die Gleichung

$$K_0 = 10^{-30,7} \text{ und } \log K = 2,5 - \frac{9696}{T},$$

die mit den Tatsachen besser harmoniert. In folgender Tabelle sind einige K-Werte für versch. Tempp. berechnet. Die Quadratwurzel aus K liefert die Anzahl Mole, die neben der Konz. 1 Mol/Liter von H_2O und O_2 koexistieren. In der letzten Reihe sind die proz. Mengen für H_2O_2 berechnet, die bei den betreffenden Tempp. neben Wasserdampf und O_2 koexistieren können, wenn diese beiden unter dem Druck von 0,1 Atmosphäre stehen.

K	T	$\%\ H_2O_2$
10^{-1}	2784	0,66
10^{-2}	2154	0,24
10^{-4}	1493	0,028
10^{-6}	1140	0,0032
10^{-8}	923	0,00036

Nach diesen Zahlen muß die Wasserstoffflamme schon merkliche Mengen H_2O_2 liefern, wie es auch M. Traube gefunden hat. Vf. beschreibt eine Reihe von Versuchen, bei denen H_2O_2 gebildet wird, z. B. Funkenerzeugung unter Wasser, oder wenn ein Wasserdampfstrahl gegen einen Nernstschen Glühkörper gerichtet wird usw. Die Theorie von Traube, daß die H_2-Verbrennung zunächst H_2O_2 liefert, welches dann zerfällt, ist unnötig, denn bei dieser hohen Temp. ist die Rk-gschw. eine so große, daß sich das Gleichgewicht immer sofort einstellt.

E. Müller[1] (Zur Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit Sauerstoff) stellt unsere Kenntnisse über die Oxydationspotentiale der versch. Jodverbb. systematisch zusammen und berechnet und mißt die noch nicht bekannten. Ihre Kenntnis ist von Wichtigkeit, sowohl um über den Verlauf chemischer Rkk. Voraussagungen zu machen, wie auch um die Vorgänge bei der Elektrolyse der Jodide zu verfolgen. Von den Jodverbb. wurden in der folgenden Untersuchung zunächst nur die vier Oxydationsstufen J', J_2, JO_3' und JO_4' betrachtet. Vf. gibt zunächst eine kurze Übersicht über die Luthersche Methode zur Berechnung der Oxydationspotentiale gewisser Oxydationsstufen aus den Potentialen anderer[2]. Wenn bei einem Stoff die EMK beim Übergang der versch. Oxydationsstufen ineinander für

1) Z. Elektroch. 8. 584—594. 2) Jahrb. 7. 209; 8. 208.

bestimmte Konzz. festgestellt ist und man diese, nach ihren Werten ordnend, in eine Reihe stellt, wie folgt z. B. für das Cu:

$$+\ \pi_{Cu^{\cdot} \rightarrow \underline{Cu^{\cdot\cdot}}},\ \pi_{Cu_{met} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}},\ \pi_{\underline{Cu}_{met} \rightarrow Cu^{\cdot}}\ -$$

so läßt sich als allgemeine Regel für das Stattfinden der chemischen Rk. zwischen den einzelnen Stufen in der Konz., für welche die Reihe diese ist, der Satz aufstellen: die endständigen Stufen reagieren zu den zwischennebenständigen, hier unterstrichenen. Zur Erläuterung dieses Satzes sei gesagt, daß in den einzelnen π immer links die niedere und rechts die höhere Oxydationsstufe stehen muß, die Vf. mit links- und rechtsständig bezeichnet. Je mehr ein π in der Reihe nach rechts steht, um so größer ist die Tendenz, negative Ladungen aufzunehmen, indem sich der unter π verzeichnete Vorgang von rechts nach links abspielt (im Sinne eines Oxydationsmittels). Je weiter ein π in der Reihe nach links steht, um so mehr wächst die Tendenz, positive Ladungen aufzunehmen, indem sich der unter π verzeichnete Vorgang von links nach rechts abspielt (im Sinne eines Reduktionsmittels). Ein jedes π rückt mit der Erhöhung der Konz. der linksständigen und einer Verminderung der Konz. der rechtsständigen Stufe in der Reihe nach links und umgekehrt nach rechts. Hiervon ausgehend teilt Vf. eine neue graphische Darst-weise mit, die die bei den Oxydationsstufen und der Abhängigkeit ihres Potentials von der Konz. wirkenden Verhältnisse sehr übersichtlich wiedergibt und führt diese Darst-weise an den drei Oxydationsstufen des Cu durch. Darauf geht Vf. zu der Besprechung der Potentiale der Jodverbb. über. Zunächst wird festgestellt, wie sich die Potentialwerte mit den Konzz. der beteiligten Stoffe ändern. Die Formel ergibt:

$$\text{für } J' + 4H_2O \rightleftarrows JO_4' + 8H^{\cdot} + 8\ominus:\ \pi = \pi_0 + \frac{0{,}058}{8} \log \frac{c_{J'}}{c_{JO_4'} \cdot c^8_{H^{\cdot}}},$$

$$\text{für } J' + 3H_2O \rightleftarrows JO_3' + 6H^{\cdot} + 6\ominus:\ \pi' = \pi_0' + \frac{0{,}058}{6} \log \frac{c_{J'}}{c_{JO_3'} \cdot c^6_{H^{\cdot}}},$$

$$\text{für } JO_3' + H_2O \rightleftarrows JO_4' + 2H^{\cdot} + 2\ominus:\ \pi'' = \pi_0'' + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{c_{JO_3'}}{c_{JO_4'} \cdot c^2_{H^{\cdot}}},$$

wo die π_0 die Potentiale bedeuten, wenn sämtliche hinter dem log stehenden Stoffe in der Konz. Eins zugegen sind. Die Messungen gestalteten sich ebenso schwierig, wie bei anderen Oxydationsmitteln, besonders auch, weil platiniertes und blankes Pt sehr versch. Potentialwerte ergeben. In folgender Tabelle sind diejenigen Werte zusammengestellt, die Vf. im Höchstfalle beobachtet hat. Nach Verlauf vieler Stunden stellte sich bei allen Kombinationen ein ziemlich

konst. Potential ein, abgesehen bei dem mit einem Fragezeichen versehenen Wert. Es ergab sich ($H \rightarrow H^{\cdot} = 0$):

	glattes Platin	platiniertes Platin
$\pi_{J' \rightarrow JO_4'}$	0,333	0,387
$\pi_{J' \rightarrow JO_3'}$	0.130(?)	0,227
$\pi_{JO_3' \rightarrow JO_4'}$	0,451	0,513

Setzt man die für platiniertes Pt gefundenen Höchstwerte für $\pi_{J' \rightarrow JO_3'} = 0,227$ Volt und $\pi_{JO_3' \rightarrow JO_4'} = 0,513$ Volt in Formel 2 ein, so berechnet sich für $\pi_{J' \rightarrow JO_4'} = 0,2986$ Volt, während gefunden wird 0,387 Volt. Es besteht eine Differenz von 0,0884 Volt. Die Übereinstimmung ist also nicht gut, und zwar weil die Konzz. unsicher sind, und weil nicht auf konst. Temp. geachtet war. Es ist aber zweifelhaft, ob bei Berücksichtigung dieser Umstände die Übereinstimmung vollkommen wird. Qualitativ findet sich die Luthersche Beziehung jedenfalls bestätigt, indem

$$\pi_{J' \rightarrow JO_4'} \text{ zwischen } \pi_{J' \rightarrow JO_3'} \text{ und } \pi_{JO_3' \rightarrow JO_4'}$$

liegt und man hier bei den zur Verwendung gelangenden Konzz. folgende Reihenfolge hat:

$$+ \pi_{J' \rightarrow JO_3'}, \ \pi_{J' \rightarrow JO_4'}, \ \pi_{JO_3' \rightarrow JO_4'} -.$$

Die übrigen Oxydationsstufen lassen sich aus den vorangegangenen Werten und dem bekannten Wert von $\pi_{J' \rightarrow J_2} = 0,56$ Volt berechnen, wobei die allerdings willkürliche, aber für die späteren Schlüsse belanglose Annahme gemacht wird, daß zu dem für $\pi_{J' \rightarrow JO_4'}$ zu 0,387 Volt gefundenen Wert, der sich am promptesten einstellt, die unter Addition der obigen Differenz von 0,088 Volt erhaltenen Werte für

$$\pi_{J' \rightarrow JO_3'} = 0,315 \text{ Volt und } \pi_{JO_3' \rightarrow JO_4'} = 0,601 \text{ Volt}$$

gehören. Die Zusammenstellung der so gefundenen Potentiale ist:

$$\begin{array}{cccccc} 0,266 & 0,315 & 0,362 & 0,387 & 0,56 & 0,601 \\ + \pi_{J_2 \rightarrow JO_3'}, & \pi_{J' \rightarrow JO_3'}, & \pi_{J_2 \rightarrow JO_4'}, & \pi_{J' \rightarrow JO_4'}, & \pi_{J' \rightarrow J_2}, & \pi_{JO_3' \rightarrow JO_4'} - \end{array}$$

und zwar gilt diese Reihenfolge nur für normal alkalische Lsg. und für die Konzz.:

$$c_{J_2} = \text{gesättigt}, \ c_{J'} = \text{etwa } {}^1/_1 \text{ n.}, \ c_{JO_3'} \text{ und } c_{JO_4'} = \text{etwa } {}^1/_{10} \text{ mol.}$$

Die Berechnung für saure normale Lsgg. ergibt folgende Reihenfolge:

$$\begin{array}{cccccc} 0,56 & 1,127 & 1,199 & 1,240 & 1,290 & 1,413 \\ \pi_{J' \rightarrow J_2}, & \pi_{J' \rightarrow JO_3'}, & \pi_{J' \rightarrow JO_4'}, & \pi_{J_2 \rightarrow JO_3'}, & \pi_{J_2 \rightarrow JO_4'}, & \pi_{JO_3' \rightarrow JO_4'}. \end{array}$$

Bei beiden ist zu berücksichtigen, daß die absoluten Voltwerte ungenau sind, und daß eben nur die Reihenfolge gewahrt ist. Um die einzelnen Werte auf andere Konzz. umzurechnen, würde eine sehr umständliche Rechnung nötig sein, und hierfür zeigt die vom Vf.

angegebene neue graphische Darst. (S. 347) sich sehr wertvoll. Die Art der Darst. läßt sich im Auszuge nicht wiedergeben. Vf. findet aus ihr z. B., daß in saurer Lsg. Jod aus J′ und JO_3' entsteht, was eine bekannte Tatsache ist. Ferner ergibt sich, daß in saurer Lsg. J′ und JO_4' zu J_2 und JO_3' reagieren; da J′ und JO_3' wieder freies Jod geben, so muß die Rk. zum freien Jod führen. In schwachsaurer Lsg. könnten folgende beiden Rkk. stattfinden:

$$J' + 3JO_4' \longrightarrow 4JO_3' \text{ und } JO_4' + 2J' + 2H^{\cdot} = J_2 + JO_3' + H_2O.$$

Nun hat Vf. früher gefunden, daß in schwachsaurer Lsg. die zweite erfolgt, dagegen berechnet er jetzt, daß bei dieser Rk. weniger freie Energie verschwindet, als bei der ersten; dies erklärt Vf. durch den Ostwaldschen Satz, daß die nächstliegende Rk. wahrscheinlicher ist, als diejenige, die ein Maximum der freien Energie auslöst. Aus den Potentiallagen ergibt sich ferner, daß auch in alkalischer Lsg. J′ und JO_3' reagieren sollten, weil ein Verlust an freier Energie stattfindet. Versuche zeigten aber, daß diese Rk. in meßbarem Umfang nicht eintritt. Es liegt hier eine Hemmung vor, über die Erich Müller in einer zweiten Arbeit

Zur Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff II, Die Beschleunigung der Reaktion $3JO_4' + J' \longrightarrow 4JO_3'$ durch Wasserstoffion, Platin, Wärme und Licht[1] nähere Mitteilungen macht. Die Hemmung liegt in folgendem: Der auf Seite 347 aufgestellte Satz, daß die endständigen Stufen zu den nebenzwischenständigen reagieren, gilt nur dann, wenn zwischen ihnen keine anderen Oxydationsstufen stehen. Liegen aber noch andere Zwischenstufen dazwischen, und bedingt das Auftreten einer oder mehrerer dieser Zwischenstufen eine Erhöhung der freien Energie, so ist darin ein passiver Wid. für die Rk. zu suchen. Mit Hilfe einer zweiten neuen graphischen Darst-methode betrachtet Vf. die allgemeinen Bedingungen, die vorhanden sein müssen, damit eine niedere und eine hohe Oxydationsstufe eines Stoffes, welche durch mehr als eine Zwischenstufe getrennt sind, miteinander zu einer mittleren reagieren können, resp. damit eine mittlere in eine niedere und höhere, nicht angrenzende Stufe zerfallen kann. Leider läßt sich auch diese, recht übersichtliche graphische Darst. im Auszuge nicht beschreiben. Das Resultat, welches Vf. daraus bekommt, ist: „Eine niedere und höhere Oxydationsstufe können nur dann zu einer bestimmten, zwischenliegenden von selbst reagieren, wenn bei der Rk. zu sämtlichen zwischenliegenden Stufen freie Energie verloren

1) Z. Elektroch. 9. 708—716.

wird." Jeder Einfluß nun, der die Verhältnisse verschiebt, kann die im übrigen gehemmte Rk. in Gang setzen. Speziell bei der Rk.:

$$3JO_4' + J' \rightarrow 4JO_3'$$

üben H-Ionen, Pt, Wärme und wahrscheinlich auch Licht einen solchen katalytischen Einfluß aus. Vf. beschreibt im einzelnen sehr genau die Wirkungsweise dieser vier Katalysatoren an der Hand von zahlreichen Versuchstabellen. Aus den Messungen läßt sich abschließend sagen, daß es durch die vorliegenden Ergebnisse wahrscheinlich wird, daß die Beschleunigung der letztgenannten Rk., welche die vier Katalysatoren $H^{\cdot}$, Pt, Wärme und Licht bewirken, auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen ist, nämlich auf die Auslsg. eines metastabilen Zustandes der Lsg. und die dadurch bewirkte Überwindung einer kompensierenden Energie.

In einer Arbeit Katalyse und die Theorie der Oxydationsprozesse[1] bespricht Anton Skrabal die heutigen Anschauungen über Katalyse, indem er sich ganz speziell an die Arbeiten von Ostwald, Bredig und Bodenstein anlehnt. Die einzelnen Kapitel werden durch zahlreiche Beispiele erläutert. Da die Arbeit lediglich eine Zusammenstellung von schon Bekanntem ist, können wir uns mit einem Hinweis auf die Veröffentlichung begnügen.

Für versch. chemische Zwecke, z. B. die von Küster gefundene Trennung von Chlor, Jod und Brom, ist die Beeinflussung des Potentials einer Pt-Elektrode in einem Oxydationsmittel durch die Konz. des $H^{\cdot}$ von Bedeutung. Es sind darüber bereits eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden; in allen aber zeigte sich, daß die verlangte Abhängigkeit zwar vorhanden ist, daß es aber äußerst schwer ist, in verd. Lsgg. Zahlen zu bekommen, die mit den für die Abhängigkeit aufgestellten Formeln gut übereinstimmen. J. Scobai versucht deshalb in einer Arbeit Experimentelle Studien über die Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kräfte einiger starker Oxydationsmittel[2] auf Anregung von Luther, ob nicht in konz. Lsgg. bessere Resultate zu erhalten sind, und zwar wurden die Fragen beantwortet, unter welchen Bedingungen man konst. und reproduzierbare EMKK bekommt, und welche Zeit die Einstellung dieser Werte bei versch. Elektroden bedarf. Die Stoffe, mit denen Vf. arbeitete, geben zwar keine praktisch umkehrbaren Rkk., doch ist nach Luther die praktische Umkehrbarkeit kein Maß für die theoretische Umkehrbarkeit, z. B. ist die Rk. zwischen H_2SO_4 und CrO_3 praktisch nicht umkehrbar, doch gelingt es nach gewisser

1) Österr. Chemikerz. 6. 533—540. 2) Z. Elektroch. 9. 879—887.

Zeit, dieselbe EMK stets wieder zu finden. Vf. bestimmte bei 0 ° das Potential versch. Pt-Elektroden in den Oxydationsmitteln gegen eine Normalelektrode Hg | Hg_2SO_4 | $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4, für welch letztere der Wert $\varepsilon = 0{,}956$ eingesetzt wurde.

Mangansuperoxyd gab keine konst. Werte, wenn man MnO_2 mit Säure mischte, wohl aber, wenn die Pt-Elektroden in einen Brei von $MnO_2 + H_2SO_4$ eingetaucht wurden. Es ergab sich:

MnO_2 als Brei mit $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 . . . EMK = 1,584
MnO_2 als Brei mit $\frac{12}{1}$ n. H_2SO_4 . . . EMK = 1,708
MnO_2 als Brei mit $\frac{22}{1}$ n. H_2SO_4 . . . EMK = 1,89
MnO_2 als Brei mit konz. H_2SO_4 . . . EMK = 2,1.

Folgende Tabelle zeigt die Schnelligkeit der Einstellung bei den versch. Elektroden in einem Brei mit $\frac{12}{1}$ n. H_2SO_4.

Zeit	Elektromotorische Kraft				
	Platinblech platiniert	platiniertes, eingebranntes Platin	eingebranntes Platin	Platinblech polarisiert mit H	Platinblech
16. Juli 5^{20}	1,699	1,697	1,703	1,697	1,692
16. „ 5^{45}	1,701	1,700	1,703	1,699	1,695
16. „ 7^{5}	1,704	1,703	1,706	1,704	1,699
17. „ 4^{40}	1,705	1,704	1,707	1,706	1,696
18. „ 11^{40}	1,709	1,709	1,708	1,710	1,708
20. „ 4^{45}	1,710	1,708	1,709	1,709	1,707
21. „ 3^{45}	1,712	1,711	1,711	1,712	1,708

Wurden diese Pt-Elektroden durch andere Elektroden ersetzt, so erhielt man immer wieder nach wenigen Stunden das Potential nahe 1.71.

Kaliumpermanganat. Die Luft wurde ferngehalten.

$\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 mit $KMnO_4$ (ges.) . . EMK = 1,822
$\frac{12}{1}$ n. H_2SO_4 mit $KMnO_4$ „ . . EMK = 1,945
$\frac{22}{1}$ n. H_2SO_4 mit $KMnO_4$ „ . . EMK = 2,055
konz. H_2SO_4 mit $KMnO_4$ . . . . . EMK = ca. 2,25 (unkonst.)

Bei der ersten Lsg. fand sich an beiden Elektroden eine dünne Schicht eines schwarzen pulverigen Stoffes. Bei der zweiten war am Schluß der Messung die Fl. grünbraun. Ersetzt man bei dieser zweiten Lsg. eine Elektrode durch eine andere, so erhält man zwar dasselbe Potential wieder, aber die Einstellung dauert ebenso lange wie bei der ersten Elektrode. Eine eingebrannte platinierte Pt-Elektrode (vgl. Cottrell S. 387) gibt zwar ebenfalls konst., aber etwas kleinere Werte: 1,925. Die Lsg. mit $\frac{22}{1}$ n. H_2SO_4 entwickelte O_3, wahrscheinlich handelt es sich um das von Franke[1] beobachtete MnO_4. Die

1) Z. prakt. Chem. 36. 33 (1887).

letzte Lsg. war grün [enthält nach Franke ein Oxysulfat $SO_4(MnO_3)_2$]. Um nicht zu lange warten zu müssen, da sich das Oxysulfat durch Wasseranziehung langsam in Heptoxyd umwandelt, wurde langsam Wasser hinzugefügt, bis die Umwandlung in Heptoxyd erreicht war. Mit dieser Lsg. wurden versch. Versuche gemacht, die aber sämtlich nicht sehr konst. Werte ergaben.

Chromtrioxyd. Es wurde H_2SO_4 verwandt, mit CrO_3 gesättigt:

CrO_3 in $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 . . . . . . EMK = 1,810
CrO_3 in $\frac{12}{1}$ n. H_2SO_4 . . . . . . EMK = 1,785.

Die gefundenen Potentialwerte sind für $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 etwas größer als für $\frac{12}{1}$ n. H_2SO_4; das kommt daher, weil CrO_3 in der ersten Lsg. löslicher ist. In der zweiten Lsg. gaben versch. Elektroden annähernd gleiches Potential und gebrauchten zur Einstellung auch dieselbe Zeit.

CrO_3 in $\frac{22}{1}$ n. H_2SO_4 . . . . . . EMK = 1,897.

Beim Durchrühren des Gemisches sank das Potential um einige hundertstel Volt.

CrO_3 in konz. H_2SO_4 . . . . . . EMK = 2,009.

Die Gemische wurden als Brei benutzt.

Natriumpersulfat.

Brei von $Na_2S_2O_8$ und $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 . . . . EMK = 1,785.

Rühren erniedrigt das Potential um einige hundertstel Volt.

$\frac{12}{1}$ H_2SO_4 mit $Na_2S_2O_8$ gesättigt . . . . . EMK = ca. 1,72.

Die EMK war inkonst., deshalb wurden weitere Messungen gemacht mit

Brei von $Na_2S_2O_8$ mit $\frac{12}{1}$ n. H_2SO_4 . . . EMK = 1,76.

Durch Rühren erniedrigte dasselbe sich um ca. 0,2 Volt. Diese Erscheinung macht es wahrscheinlich, daß man es hier mit dem Potential einer Gaselektrode zu tun hat. $\frac{22}{1}$ n. H_2SO_4 mit $Na_2S_2O_8$ gesättigt, gab Gasentw. und inkonst. Werte.

10 g $Na_2S_2O_8$ mit 30 ccm konz. H_2SO_4 (Eiskühlung) . . EMK = ca. 1,44 Volt.

Die Zus. entspricht etwa der Caroschen Säure.

Konz. H_2SO_4 mit $Na_2S_2O_8$ gesättigt EMK = ca. 1,67 Volt.

Man sieht also, daß die gemessenen Potentialwerte konst., reproduzierbar und nicht zufällig, mithin für die bestimmten Oxydationsmittel charakteristische Größen sind. Bei Neueinführung einer Elektrode an Stelle einer anderen erreicht man in allen Fällen die alten Potentialwerte, und zwar bei MnO_2 nach sehr kurzer Zeit, bei CrO_3 und $KMnO_4$ nach ebenso langer Zeit wie bei der ersten Elektrode.

Karl Schaum und Richard von der Linde veröffentlichen in einer Arbeit über Oxydations- und Reduktionspotentiale[1]

---

1) Z. Elektroch. 9. 407—409; Dissertat. von der Linde, Marburg 1902.

Messungen in Ferri-Ferrocyangemischen und Sulfit-Sulfatgemischen. Bei den Ferri-Ferrocyangemischen gaben die Messungen gut konst. Werte. Berechnet man aus ihnen die Gleichgewichtskonst. der stromliefernden Rk. (die Oxydationselektroden wurden einer Dezinormalkalomelelektrode gegenüber gemessen), so ergibt sich

$$\log K_{25^\circ} = 1{,}18 \text{ und } \log K_{50^\circ} = 0{,}522.$$

Berechnet man nach der van't Hoffschen Gleichung $F_0 \pi = RT \ln k \frac{C_i}{C_o}$, worin C_i und C_o die Konzz. von Ferri und Ferro sind, die „elektrische Gleichgewichtskonst.“ k, so ergibt sich für log k_{25° 11,65 und für log k_{50° 10,43. Die Konst. der K- und k-Werte bei 26 Messungen ist so gut, wie man sie sich nur wünschen kann. Setzt man für C statt der Mol-konz. die Ionenkonz., berechnet aus der Leitf., so bekommt man nicht so gut konst. Werte, was wohl daran liegen dürfte, daß die Berechnung des Diss-grades aus den Leitff. sehr unsicher ist. Kombiniert man zwei Oxydationselektroden, so ergibt sich:

$$F_0 \pi = RT \ln \frac{C_i}{C_o} \cdot \frac{C_o'}{C_i'}.$$

Vff. führen einige Zahlen an, die die Brauchbarkeit dieser Gleichung zeigen. Wäre die Wärmetönung für diese Art von Konz-ketten gleich Null, so müßte nach der Helmholtzschen Formel die EMK zweier einander gegenüber stehender Pt-Elektroden der absoluten Temp. proportional sein. Eine Tabelle zeigt, daß dies annähernd der Fall ist. Ferner berechnen Vff. die Wärmetönungen Q für die Rk.

$$Hg + FeCy_6''' + Cl' \rightarrow FeCy_6'''' + HgCl \text{ (fest)}$$

und q für die Rk.

$$FeCy_6''' \rightarrow FeCy_6''''$$

nach der Helmholtzschen Formel. Vergleicht man die Mittelwerte mit den Zahlen, welche sich nach der van't Hoffschen Formel

$$\ln K - \ln K' = \frac{R}{q}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

ergeben, so findet man gute Übereinstimmung. Nach der Helmholtzschen Formel berechnet:

$$Q = 11680 \qquad q = 21730.$$

Nach der van't Hoffschen Formel berechnet:

$$Q = 11580 \qquad q = 21670.$$

Die zweite Versuchsreihe galt den Sulfitsulfatmischungen; die Messungen gaben aber keinerlei einheitliche Gesichtspunkte, und auch der Zusatz von Benzylalkohol, der nach früheren Versuchen[1] Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung verursachen sollte,

1) Jahrb. 8. 207.

tut dies nicht, so daß Vff. die frühere entsprechende Veröffentlichung widerrufen. In der Fußnote stellen wir eine kurze Literaturübersicht über die in dieses Gebiet schlagenden Arbeiten zusammen[1].

Die Wichtigkeit der Permanganate für Oxydationszwecke in chemischen Laboratorien macht die genauere Kenntnis der Oxydationspotentiale derselben erwünscht. Bei denselben können folgende Rkk. eintreten:

$$MnO_4' + 8H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 5\oplus \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$MnO_4' + 4H^{\cdot} = MnO_2 + 2H_2O + 3\oplus \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$MnO_2 + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 2\oplus \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Für das erste Potential erhielt Bancroft 1,76, doch ist nicht sicher, ob dies nicht der zweiten Gleichung angehört. Für die dritte Rk. erhielt Tower 1,63. J. K. H. Inglis wiederholte in einer Arbeit Bemerkungen zur Elektrochemie der Übermangansäure[2] die Messungen, indem er seinen Elektroden eine Dezinormalelektrode (0,616 Volt) gegenüberstellte. Zuerst wurde das Potential einer MnO_2-Elektrode gegen eine Lsg. von $MnSO_4 + H_2SO_4$ gemessen. Die MnO_2-Elektroden waren Pt mit elektrolytischem MnO_2; durch elektrolytische Oxydation in H_2SO_4 wurden sie von etwa anhaftendem Manganosalz befreit. Die erhaltenen Resultate sind für Gleichung 3:

1 Mol $MnSO_4$ in		100	1000	10000 l
ergab für 1 Mol H_2SO_4	in 20 l	1,551	1,574	1,602 Volt,
	in 200 l	1,437	1,467	1,490 „

Die vollkommen gleichmäßigen Resultate gehorchen der Formel:

$$P_3 = P_3' + 0{,}029 \log \frac{C^4_{H^{\cdot}}}{C_{Mn^{\cdot\cdot}}}$$

Das Potential, welches zu dem Vorgang $MnO_4' \rightarrow MnO_2$ gehört, muß mit Hilfe von MnO_2 in einer sauren Lsg. von Permanganat gemessen werden. Da Permanganat empfindlich ist gegen Staub, so wurden alle Messungen in einem geschlossenen Gefäß ausgeführt. In der ersten Versuchsreihe blieb die Konz. des Permanganats konst. (1 Mol in 100 l), und die Konz. der H_2SO_4 wurde geändert:

1 Mol $KMnO_4$ in .	100	100	100 l
1 „ H_2SO_4 „ .	4	20	100 l
Potential, korrigiert	1,816	1,776	1,731.

1) Peters, Z. physik. Chem. **26**. 193 (1898); K. Schaum, Z. Elektroch. **5**. 316 (1899); **7**. 483 (1901); Marb. Sitz.-Ber. **1898**. 59; **1902**. 21; Luther, Z. physik. Chem. **30**. 652 (1899); **34**. 490 (1900); **36**. 385 (1901); Crotogino, Z. anorgan. Chem. **24**. 225 (1901); Haber, Z. Elektroch. **7**. 1043 (1901); Fredenhagen, Z. anorgan. Chem. **29**. 398 (1902).

2) Z. Elektroch. **9**. 226—230.

Dann wurde die H_2SO_4-Konz. konst. gehalten (1 Mol in 20 l), während die des Permanganats variierte:

1 Mol H_2SO_4 in .	20	20	20	20 l
1 „ $KMnO_4$ in	20	50	100	500 l
Potential . . .	1,787	1,781	1,771	1,761.

Trägt man die letzten Resultate in ein] Koordinatensystem ein, in welchem man statt der Konzz. den log derselben wählt, so liegen die vier Punkte auf einer geraden Linie, deren Gleichung

$$P_2 = P_2'' + 0{,}019 \log C_{MnO_4'} \text{ ist,}$$

während Rk. 2 die Formel:

$$P_2 = P_2' + \frac{0{,}58}{3} \log C_{MnO_4'} \cdot C^4_{H^{\cdot}}$$

verlangt. Die Gleichungen sind identisch, wenn $\log C^4_{H^{\cdot}}$ als Konst. in den Wert P_2' einbezogen wird.

In der vorletzten Tabelle ist das Potential an der Berührungsstelle der beiden Fll. zu berücksichtigen. Die dort in der letzten Reihe angegebenen Werte sind danach mit Hilfe der Planckschen Formel korrigiert. Man erhält so annähernd:

$$P_2 = P_2' + 0{,}065 \log C_{H^{\cdot}};$$

0,065 stimmt annähernd mit dem theoretischen Wert 0,077. Es ergibt sich also, daß das hier gemessene Potential der Rk. 2 entspricht. Das Potential der Rk. $MnO_4' \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$ läßt sich nun nach der Gleichung von Luther[1] berechnen. Für eine Lsg. von $^1/_{20}$ Mol H_2SO_4, $^1/_{10000}$ Mol $MnSO_4$, $^1/_{100}$ Mol $KMnO_4$ in 1 l ergibt sich nach dieser Gleichung:

$$P_1 = \frac{3 \cdot 1{,}771 + 2 \cdot 1{,}602}{5} = 1{,}703.$$

1,703 Volt müßte also eine Pt-Elektrode in dieser gemischten Lsg. aufweisen. Die Messung dieses letzten Potentials ergab keine brauchbaren Werte. Vf. fand zwischen 1,7 und 1,74 Die Ursache ist die Bildung eines braunen Niederschlages von MnO_2. Aus dem für Rk. 2 und 3 gemessenen Potential kann man die endgültige Konz. des $Mn^{\cdot\cdot}$ berechnen. Es ergibt sich, daß neben MnO_4' die $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen nur in einer Konz. von 10^{-10} existenzfähig ist. Daraus erklärt sich die Unmöglichkeit, mit Pt-Elektroden das Potential des Vorganges $MnO_4' \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$ zu messen, weil sie zu leicht polarisierbar sind.

Einen weiteren Beitrag zu der Praxis der Oxydationsketten liefern E. Baur und A. Gläßner in einer Arbeit Über das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers[2]. Die Gemische

1) Jahrb. 8. 208.

2) Z. Elektroch. 9. 534—539.

von Cero- und Cerisalzlsgg. wurden gegen eine Normalelektrode (Potential — 0,56 Volt) bestimmt. Es ergab sich folgende Tabelle:

Konzentrationsverhältnis Cero	: Ceri	Sulfat	Nitrat	Alkalische Lösung
100	0	— 1,010	— 1,402	— 0,251
95	5	— 1,386	— 1,655	
70	30	— 1,692	— 1.750	
50	50	— 1,721	— 1,858	— 0,340
10	90	— 1,746	— 1,906	— 0,389
5	95	— 1,771	— 1,919	
0	100	— 1,787	— 1,941	— 0,468

Die bei den Sulfatlsgg. erhaltenen Werte geben, wenn man die Bruttokonzz. einsetzt, nicht die Kurve der Gleichung $\pi = A + RT \ln \frac{C_{Ce}^{IV}}{C_{Ce}^{III}}$, wie die Theorie es verlangen würde. Es liegt das daran, daß die Cerisulfatlsgg. unbeständig sind, und daß außerdem die Diss. des Cerisulfats wesentlich geringer ist als die des Cerosulfats. Bei den Nitratmischungen ist zu bemerken, daß saure Cerinitratlsgg. in Ggw. platinierter Elektroden, namentlich im Licht, Sauerstoff entw., was übrigens aus den Potentialwerten leicht verständlich ist. Beide Lsgg., Nitrat und Sulfat, geben Oxydationspotentiale von bemerkenswerter Größe. Die alkalischen Cerlsgg. wurden so hergestellt, daß die Cero- bezw. Cerilsgg. mit Kaliumkarbonatlsgg. versetzt wurden, indem sie vor Luft geschützt wurden. — Ferner wurden die Potentiale von Platinelektroden in Ceri-Cerperoxydlsgg. gemessen. Die Potentiale bewegen sich alle um 0,48 herum, d. h. das Cerperoxyd wirkt nicht, sondern man hat das Potential der alkalischen Cerilsgg. Trotzdem ist anzunehmen, daß das Potential des Cerperoxyds über dem des Sauerstoffs liegt, denn die Cerperoxydlsgg. zersetzen sich beim Erhitzen freiwillig zu Cerisalz und Sauerstoff. Im weiteren besprechen Vff. die Brauchbarkeit solcher Elektroden für eventuelle direkte Gewinnung von Elektrizität aus Brennstoffen. Bei Zimmertemp. reduzierte nur Traubenzucker die Cerilsgg. schnell genug. Bei 70° jedoch auch H_2, CO, Sägemehl, Holzkohle und NH_3, während Öle und Fettsäuren träge blieben. Aus weiteren Versuchen, Elemente aufzubauen, ergab sich das allgemeine Resultat, daß die Wahrscheinlichkeit, die Oxyde des Cers für Brennstoffelemente verwendbar zu machen, recht klein ist. Vgl. techn. Teil.

Elemente.

Normalelemente. — Für die Konst. von Kalomelelektroden ist die Auflsg. von Kalomel in Alkalichloriden von Wichtigkeit. Wie

wir bereits berichteten, sind Richards und Archibald[1] durch Lsl- und Leitf-versuche zu dem Schluß geführt worden, daß die Auflsg. eine Addition des $HgCl_2$ zu einem komplexen Anion ist, wahrscheinlich $HgCl_4''$. Ähnliche Versuche veröffentlicht jetzt Jul. Gewecke[2], Über die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen. Vf. schüttelte reinstes Kalomel in Lsgg. von KCl, NaCl, NH_4Cl, deren Konz. 1 bis 4,5 n. war, mehrere Stunden bei 25, 35, 45° und bestimmte das in Lsg. gehende Hg. Im allgemeinen ergaben sich dieselben Resultate, wie Richards und Archibald sie gefunden haben. In konz. Lsgg. wird bei 45° das Kalomel in Sublimat umgewandelt, nur wenig Kalomel geht als solches in Lsg. Das bei der Umsetzung entstehende Hg löst sich unter Bildung von Alkalihydroxyd und Alkaliquecksilberchlorid, und zwar, wie aus der geringen OH'-Konz. des NH_3 zu erwarten war, am leichtesten in NH_4Cl. Die Anwesenheit von Luft ist für die Auflsg. des Hg nötig. Für die Kalomelelektrode ergab sich das Resultat, daß bei verd. Lsgg. (nicht über 0,02 n.) eine Störung durch die Zers. des Kalomels nicht zu befürchten ist. Es ist aber gut, die Temp. tief und die Luft möglichst fern zu halten. Dasselbe gilt von der analytischen Bestimmung des Hg als Hg_2Cl_2. Geht die Rk. nach der von Richards angegebenen Formel

$$2\,Na^{\cdot} + 2\,Cl' + Hg_2Cl_2 = Na_2HgCl_4 + Hg$$

vor sich, so müßte die Gleichung

$$C_{Na_2HgCl_4} = \text{konst.}\, C_{Cl'}^4$$

gelten. Das ist aber nicht der Fall. Die aus Lsl-versuchen mit den aus Leitf-messungen ermittelten Diss-graden berechneten Konstt. sind nicht konst., sondern zeigen einen deutlichen Gang mit der NaCl-Konz. Bei steigender Temp. steigen die gelösten Hg-Mengen stark. Zutritt von Luft beeinflußt dieselben ebenfalls. Aus Lsl-versuchen im Beisein von Luft ergab sich, daß die Rk. wahrscheinlich

$$4\,KCl + 2\,Hg + H_2O + O = 2\,KOH + 2\,KHgCl_2$$

ist. Besonders einflußreich ist der Luftzutritt bei der Auflsg. in NH_4Cl. Das Verhältnis des aufgelösten Hg zu dem aufgelösten Cl ergab sich wie 1 : 1,8.

In einer referierenden Arbeit Über Normalelektroden bespricht Wolsey Mc. A. Johnson[3] eine Anzahl von praktischen Arbeitselektroden, unter denen er für die Akkk. die Cd-Elektrode empfiehlt, für alkalische Lsgg. die Zn-Elektrode, und im übrigen die

1) Jahrb. 9. 305.
2) Z. physik. Chem. 45. 684—696.
3) Electroch. Ind. 1. 537—539.

H_2-Elektrode und die bekannte Kalomelelektrode. Letztere beiden werden in der Form, wie sie sich in jüngster Zeit am besten bewährt haben, abgebildet. Der Vf. teilt die Ansicht des Ref.[1], daß man gut tut, die Kalomelelektrode als Vergleichselektrode zu benutzen, da die H_2-Elektrode schwer so genau herzustellen ist, aber als Nullpunkt nicht denjenigen zu wählen, für den die Kalomelelektrode — 0,560 Volt hat, sondern denjenigen, für den sie —0,277 Volt hat, d. h. einen Punkt, der jedenfalls sehr nahe der EMK der H_2-Elektrode ist.

In einer Veröffentlichung Über Normalelemente bespricht W. Jaeger[2] die Tatsache, daß das Cadmiumnormalelement durch alle Anfeindungen siegreich hindurchgekommen ist. Die angebliche Umwandlung des Hydrates $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$ bei 15° in ein anderes hat sich als ein Irrtum erwiesen. Bei Anwendung von Cd-Amalgam von 12—13 Gewichts-Proz. Cd ist auch eine Änderung des Amalgams mit der Temp. nicht zu befürchten, so daß das Cadmiumnormalelement allen Anforderungen, die man an ein Normalelement stellen kann, vollkommen genügt.

H. S. Carhart gibt eine Zusammenstellung Über die gesetzliche Normale für die EMK[3]. Der Internationale elektrische Kongreß in Chicago hat für das Clark-Element den Wert 1,434 festgesetzt; die deutsche Reichsanstalt dagegen 1,4328. Carhart ist der Ansicht, daß der Wert näher an 1,433 liegt als an 1,434, denn Carhart und Guthe fanden im Jahre 1899 den Wert 1,4333, die neuen Bestimmungen von Barnes ergaben übereinstimmend mit denjenigen von Reynolds und Moorby 1,43325 und Rowland fand 1,43355. Genauer als die Absolutwerte ist die Zahl bekannt, die das Verhältnis von Clark-Element bei 15° zu Weston-Element bei 20° angibt, nämlich 1,40670. Die genaue Bestimmung eines der beiden Elemente gibt also zugleich den genauen Wert des anderen. Es ist beabsichtigt, die Frage nach dem genauen Wert dem Internationalen Kongreß in St. Louis vorzulegen.

In einer Veröffentlichung Zur Thermodynamik des Cadmiumelementes berichtigt R. A. Lehfeldt[4] die von Cohen[5] veröffentlichte Berechnung die Rk-wärme dieses Elementes. Cohen fand 47880 Kal. (elektrisch gemessen) und 47286 Kal. (kalorimetrisch).

---

1) Jahrb. **7**. 183. 2) Centr. Akk. **4**. 49—51.
3) Vortrag vom Niagara Meeting of the Am. Inst. of El. Engin., Electroch. Ind. **1**. 414—415; Trans. Am. Inst. El. Engin. **20**. 1399—1407.
4) Z. Physik. Chem. **43**. 745. 5) Ib. **34**. 620; Jahrb. **7**. 213.

Die Rechnung gründet sich auf den Wert des dynamischen Äquivalentes 4,234 Joule = 1 Kal. (bei 18°). Diese Zahl ist aber sicher zu hoch. Day[1] hat die Zahl von Rowland neu berechnet und gibt 4,184 an. Mit dieser Zahl und der Zahl 96600 Coulombs pro Grammäquivalent erhält man aus den Cohenschen Zahlen die Werte 197450 (elektrisch), resp. 197540 (kalorimetrisch) Joule.

Wir berichteten im vorigen Jahre[2] über Messungen von Chaudier an Daniell-Elementen, deren Brauchbarkeit wir bezweifelten. Ernst Cohen und J. W. Commelin sind durch den Schluß von Chaudier, der aus denselben die Nichtbrauchbarkeit der Nernstschen Formel herleitete, veranlaßt worden, seine Versuche nachzuprüfen (Die elektromotorische Kraft der Daniellketten[3]). Zunächst rügen Vff. dieselben Unrichtigkeiten, auf die im vorigen Jahrbuch aufmerksam gemacht worden ist. Ferner weisen Vff. darauf hin, daß die Angabe von Chaudiers Messungen auf $^1/_{10}$ Millivolt schon deswegen verdächtig ist, weil die EMK sehr von der Natur des verwendeten Cu abhängt. Hierfür ist folgende Tabelle von J. A. Fleming[4] von Interesse:

Kupfer,	vollkommen rein, nicht oxydiert	1,072 Volt
„	leicht oxydiert, mit braunen Flecken . . .	1,076 „
„	oxydiert	1,082 „
„	mit dunkelbrauner Oxydschicht bedeckt . .	1,089 „
„	gereinigt, mit frischem, rosigem elektr. Überzug	1,072 „

In ihren Messungen verwendeten Vff. reines Zinkamalgam (1 Zn auf 9 Hg), welches nach früheren Versuchen gegenüber dem reinen Zink bei 0° eine Potentialdifferenz von 0,000488 und bei 25° eine solche von 0,000570 Volt hat. Als positive Elektrode wurde bei den definitiven Messungen elektrolytisches Cu benutzt. Als Nebenresultat ergab sich die Lsl. des $CuSO_4$ zu 19,28 Teilen in 100 Teilen Wasser, des $ZnSO_4$ zu 50,94 g Anhydrid in 100 g Wasser. Wie Chaudier auf die Zahl 200 für die Lsl. des Zinksulfats kommt, bleibt unerklärbar. Nachstehende Tabelle auf Seite 260 enthält die Messungsergebnisse. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß ein Maximalwert der EMK bei etwa $^1/_2$ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ auf 100 g Wasser, wie derselbe von Chaudier gefunden ist, tatsächlich nicht existiert. Der Verlauf der Werte ist in völliger Übereinstimmung mit der Nernstschen Gleichung, welche bei Steigerung der Zinksulfatkonzz. auf eine Abnahme der EMK schließen läßt.

1) Phys. Rev. **6**. 193—222 (1890).
2) Jahrb. **9**. 311.
3) Z. Elektroch. **9**. 431—435.
4) Phil. Mag. [5] **20**. 126 (1885).

Gramm $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ auf 100 g Wasser	EMK bei 15° C. in Volt (Cohen u. Commelin) Mittel	EMK bei 15° C. in Volt (Chaudier)	Gramm $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ auf 100 g Wasser	EMK bei 15° C. in Volt (Cohen u. Commelin) Mittel	EMK bei 15° C. in Volt (Chaudier)
$^1/_{12}$	1,146	1,1138	6	1,116	1,1208
$^1/_6$	1,144	1,1151	10	1,112	1,1188
$^1/_2$	1,135	1,1368	30	1,104	1,1054
1	1,131	1,1331	150,65	1,081	1,0902
2	1,125	1,1263	(Sättigung)		(200
4	1,119	1,1249			Sättigung)

Konzentrationsketten. — Eine wichtige Erweiterung der Helmholtzschen Theorie für Konzentrationsketten ist von F. Dolezalek in einer Arbeit Über die Energieänderungen bei Konzentrationsverschiebungen in konzentrierten Lösungen gegeben worden[1]. Für Lsgg. von in der Technik kaum vorkommender Verd. kann man bekanntlich zur Berechnung der Konz-ketten die Nernstsche Formel anwenden. Bein konz. Lsgg., in denen die Gasgesetze keine Gültigkeit mehr haben, kann man jedoch diese Berechnung nur durch mühsame Auswertung eines Dampfspannungsintegrals auf dem von H. v. Helmholtz angebahnten Wege ausführen. Eine allgemeine Formel hat auch Nernst[2] gegeben, doch war dieselbe einer direkten Prüfung mit dem heutigen experimentellen Material bisher nicht zugänglich. Nun aber besitzen nur die konz. Lsgg. in der elektrochemischen und chemischen Industrie eine ausgedehnte Anwendung. Vf. hat gefunden, daß bei hochkonzentrierten Lösungen die Beziehung zwischen den Logarithmen von Dampfspannung und Konzentration linear wird, so daß sich für hochkonz. Lsgg. fast ebenso einfache, näherungsweise gültige Beziehungen ergeben, wie für verd. Lsgg.

Man gelangt zu diesen Beziehungen am einfachsten auf folgendem Wege. Die Arbeitsleistung, welche mit einer Konz-verschiebung verbunden ist, kann nach Nernst sowohl aus der Dampfspannung des Lsg-mittels, wie aus der Partialspannung des gelösten Stoffes berechnet werden. Zwei sehr groß zu denkende Gefäße I und II seien mit versch. konz. Lsgg. gefüllt, und zwar enthalte Gefäß I pro Mol gelösten Stoffes n_1 Moll, Gefäß II dagegen n_2 Moll Lsg-mittel (Wasser). Lsg. II möge konzentrierter als Lsg. I, d. h. $n_2 < n_1$ sein. In dem Gasraum über den Lsgg. herrsche eine Partialspannung des Wassers von p_1,

1) Phys. Ges. **1903**. 90—100; Z. Elektroch. **9**. 473—477.
2) Jahrb. 8. 201.

bezw. p_2. Die Partialspannungen des gelösten Stoffes seien Π_1 und Π_2. Die Konz-verschiebungen können nun darin bestehen, daß entweder 1 Mol gelösten Stoffes oder 1 Mol des Lsg-mittels von einem Gefäß in das andere geschafft wird. Die Arbeit, welche sich bei einem Transport von 1 g-Mol gelöstem Stoff aus der konz. in die verd. Lsg. gewinnen läßt, kann einerseits als Funktion der Partialspannung des gelösten Stoffes, andererseits als Funktion der Partialspannung des Lsg-mittels (Wasser) dargestellt werden. Denkt man sich den Transport durch direkte isotherme Destillation des gelösten Stoffes ausgeführt, so ist die gewonnene Arbeit A

$$A = RT \ln \frac{\Pi_2}{\Pi_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Die gleiche Arbeitsgröße kann man nach Helmholtz auch aus der Partialspannung des Wassers berechnen, wenn man den Transport des Mol. gelösten Stoffes sich in nachstehender Weise ausgeführt denkt. Von der Lsg. II wird ein solches Stück abgetrennt, daß darin gerade 1 g-Mol gelösten Stoffes und n_2 g-Mol Lsg-mittel enthalten sind; alsdann wird zu diesem Lsg-stück aus Gefäß I soviel Wasser ($n_1 - n_2$ Mol) isotherm hinüberdestilliert, bis das Lsg-stück gleiche Konz. mit Lsg. I hat. Das Lsg-stück kann hierauf ohne Arbeitsgewinn der Lsg. I beigemischt werden. Destilliert man schließlich die mit dem gelösten Stoffe gleichzeitig mitgeführten n_2 g-Mol Wasser von I wieder nach II zurück, so bleibt als Äquivalent für die in Summa gewonnene Destillationsarbeit der Transport von 1 g-Mol gelösten Stoffes aus Lsg. II in Lsg. I. Die gesamte Destillationsarbeit ergibt sich zu

$$A = - R \cdot T \int_{n_1}^{n_2} n \frac{\delta \ln p}{\delta n} dn \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Führt man nun in diese Gleichung an Stelle der Wasserkonz. n die mol. Salzkonz. ein, indem man mit ν_1 bezw. ν_2 die Anzahl an Molen gelösten Stoffes bezeichnet, welche pro Mol Wasser in der Lsg. vorhanden sind, daß also $\nu_1 = \frac{1}{n_1}$, $\nu_1 = \frac{1}{n_2}$ ist, so wird aus Gleichung 2

$$A = RT \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{1}{n} \frac{\delta \ln p}{\delta \nu} d\nu \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Bei Berechnung des vorliegenden Beobachtungsmaterials zeigte sich nun, daß oberhalb der Konz. $\nu = 0{,}1$ (= ca. 5 norm.) der log der Dampfspannung annähernd geradlinig mit der Konz-größe ν an-

steigt; vgl. auch Dieterici[1]. In Fig. 38 sind für einige Salze die log der Dampfspannungen der bestuntersuchten Lsgg. als Funktionen von ν dargestellt, den Messungen von Dieterici entnommen. Ober-

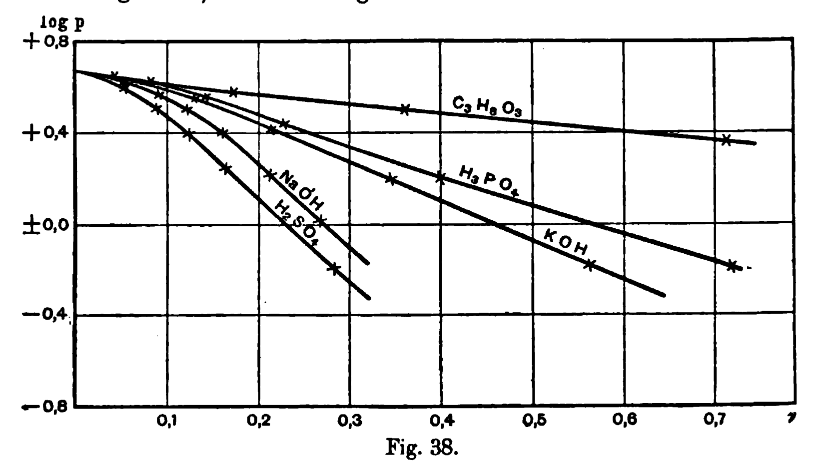


Fig. 38.

halb $\nu = 0,1$ verlaufen die Kurven fast genau geradlinig, jedoch mit versch. Neigung gegen die Abszissenachse. Man kann also von der genannten Konz-grenze an in Gleichung 3 näherungsweise

$$\frac{d \ln p}{d\nu} = \text{konst.} = a$$

setzen, worin a eine für den gelösten Stoff charakteristische Konst. darstellt. Dadurch wird Gleichung 3 integrierbar, und man erhält:

$$A = aRT \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Handelt es sich bei der Konz-verschiebung nicht um den gelösten Stoff, sondern um das Lsg-mittel (Wasser), so vereinfacht sich Gleichung 3 für die Arbeitsleistung in

$$A' = - RT \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\delta \ln p}{\delta \nu} d\nu$$

oder, wenn wieder $\delta \ln p = a \delta \nu$ gesetzt wird,

$$A' = aRT(\nu_1 - \nu_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Arbeitsleistung, welche mit dem Transport von 1 Mol Wasser aus einer Lsg. in die andere verbunden ist, ist also einfach aus der Konst. a und der Konz-differenz der Lsg. berechenbar. Folgende Tabelle enthält für eine Reihe von Salzen die aus den Messungen von Tammann, Dieterici u. a. berechneten Werte von a in wäss.

1) Wied. Ann. 50. 61 (1893).

Lsg. Bei chemisch ähnlichen Salzen besitzt das löslichere stets den größeren Wert von a. Zwar ist a von der Temp. abhängig, aber so wenig, daß die Abhängigkeit die Versuchsfehler bei der Dampfspannungsmessung kaum übersteigt.

	a		a		a		a		a		a		a
H_2SO_4	8,4	NaOH	7,4	KF	4,8	KCl	1,8	NaBr	3,5	LiBr	5,8	NH_4Cl	1,7
HCl	7,9	KOH	3,9	KJ	2,5	KNO_3	1,2	NaCl	2,8	LiCl	4,6	$ZnCl_2$	8,4
H_3PO_4	3,0	K_2CO_3	7,1	KBr	1,8	NaJ	4,1	$NaNO_3$	1,6	NH_4Br	2,1	$C_3H_8O_3$	1,01

Die Konst. a erlaubt, die Kurve für die Partialspannung des gelösten Stoffes ihrem relativen Werte nach für die versch. Konzz. zu berechnen. Vf. führt die Rechnung für HCl durch, und bekommt eine Tabelle, welche zeigt, daß man mit Hilfe der Konst. $a = 7,9$ den ganzen Verlauf der Spannungskurve mit guter Annäherung erhält, obgleich sich die Dampfspannungen von 0,09 mm bis 277 mm, d. h. um ihren dreitausendfachen Betrag, ändern.

Ferner gestattet a die Berechnung der EMK in konzentrierten Lösungen. Als Beispiel sei die Berechnung der EMK eines Kalomelelementes durchgeführt:

$$\tfrac{1}{2}Zn + HgCl = \tfrac{1}{2}ZnCl_2 + Hg.$$

Die Stoffe Zn, HgCl und Hg gelangen in fester Form zur Rk., ihr Energiewert ist daher unabhängig von der Lsg. Die EMK des Kalomelelementes bei versch. Konzz. der $ZnCl_2$-Lsg. unterscheidet sich daher nur durch den Energieunterschied, den das $ZnCl_2$-Mol in Lsgg. versch. Konz. aufweist. Die Differenz der EMK ($E_2 - E_1$) zweier Kalomelelemente mit $ZnCl_2$-Lsgg. von den Konzz. ν_1 und ν_2 ist berechenbar durch die Arbeit, welche gewonnen werden kann, wenn 1 g-Mol $ZnCl_2$ aus einer Lsg. in die andere übergeführt wird. Die Differenz ist nach Gleichung 4:

$$E_2 - E_1 = a\frac{RT}{2F}\ln\frac{\nu_1}{\nu_2};$$

F ist $= 96540$ Coulombs. Drückt man R in elektrischem Energiemaß aus und führt den Briggschen log ein, so wird:

$$E_2 - E_1 = a\cdot\frac{1,983\cdot10^{-4}T}{2}\log\frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Für $ZnCl_2$ ist $a = 8,4$, nach Messungen von Intosh[1] ist bei der Konz. $\nu = 0,1024$ und 15° C. die EMK $= 0,983$ Volt. Für die Abhängigkeit der EMK von der Konz. gilt daher die Gleichung:

$$E = 0,745 - 0,240\log\nu.$$

1) J. Physic. Chem. 2. 185 (1898).

Die nach der einfachen logarithmischen Formel berechneten Werte stimmen, wie folgende Tabelle zeigt, mit den Messungen vorzüglich überein, obgleich es sich hier um sehr hoch konz. Lsgg. handelt.

Dichte 15° C.	$ZnCl_2$ %	ν	E bei 15° C. gemessen	berechnet
1,747	60,4	0,2017	0,914	0,912
1,580	50,8	0,1367	0,956	0,953
1,469	43,6	0,1024	0,983	0,983
1,333	33,44	0,0664	1,028	1,028

Ebenso gute Übereinstimmung findet Vf. für die berechnete EMK des Clark-Elementes mit den Messungen von Barnes und Callendar:

$$E = 1{,}355 - 0{,}062 \log \nu \text{ und } a = 2{,}2.$$

Für die Kette $H_2 \mid HCl \mid Cl_2$ mit versch. HCl-Konz. ist bei der Konz. von $\nu = 0{,}10$ und der Temp. 30° C. die EMK = 0,19 Volt. Aus $a = 7{,}9$ folgt die Gleichung:

$$E = 0{,}725 - 0{,}474 \log^{10} \nu.$$

Normalgehalt	ν	E bei 30° C. gemessen	berechnet
5,00	0,100	1,19	1,20
6,43	0,133	1,15	1,14
11,20	0,263	1,01	1,00
12,14	0,294	0,98	0,98

Besteht der stromliefernde Prozeß nicht in der Bildung bezw. Zers. des gelösten Stoffes, sondern in einer solchen des Lsg-mittels (Wasser) selbst, wie bei der Groveschen Gaskette und der elektrolytischen Zers. vieler wäss. Lsgg., so ist die Änderung der EMK bezw. der Zers-spannung nach Gleichung 5 gegeben zu:

$$E_2 - E_1 = a \cdot \frac{0{,}861}{2} \cdot 10^{-4}\, T(\nu_2 - \nu_1) \text{ Volt.}$$

Der Faktor 2 erscheint im Nenner, weil das Wassermol. chemisch zweiwertig ist. Nach den Messungen von Glaser beträgt die Bildungs- bezw. Zers-spannung des H_2O in 4-n. KOH 1,085 Volt, in 8-n. KOH 1,088 Volt; der Unterschied ist also 0,003 Volt; aus obiger Gleichung berechnet er sich zu 0,004 Volt ($a = 3{,}9$, $\nu_2 = 0{,}163$, $\nu_1 = 0{,}076$).

Sehr häufig beteiligen sich an einer chemischen Rk. sowohl gelöste Stoffe wie Lsg-mittel. Die Änderung des Energiewertes dieser Rkk. bei Konz-verschiebungen ergibt sich dann durch Addition bezw. Subtraktion von Gleichung 4 und 5 zu:

$$A \pm A' = aRT \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} \pm aRT(\nu_1 - \nu_2) \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

+, wenn beide Stoffe bei der Rk. verbraucht werden, und —, wenn die Rk. unter Wasserbildung verläuft. Beispiele derartiger Rkk. sind die Akk-rkk. und der Oxydationsprozeß des Chlorgases in wäss. Lsg., welch letzterer nach der Gleichung $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$ verläuft.

J. N. Brönsted wendet sich in einer Veröffentlichung Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteter Elemente des Kalomelelement-Typus[1] gegen die Formel:

$$\pi = \frac{n_i}{n_1} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p'},$$

die die EMK $= \pi$ von Konz-ketten ohne Überführung darstellt, und in der n_1 die Wertigkeit des Metalles der Elektrode erster Art in der Kette

$$\text{Me} \mid \underset{c_1}{\text{Me-Salz}} + \text{Hg-Salz} \mid \text{Hg} \mid \text{Hg-Salz} + \underset{c_2}{\text{Me-Salz}} \mid \text{Me}$$

ist. n_i die Zahl der Ionen, die aus einem Mol des llsl. Salzes im Höchstfalle entstehen kann, R, T und F die Gaskonst., abs. Temp. und Faradaysche Konst., p_1 und p' die Konz. der Metallionen des llsl. Salzes im ersten bezw. zweiten Element. Die Formel sei nur dann richtig, wenn ein Atom auch die Menge des Metalles sei, die in einem Mol seines Salzes enthalten ist. Ist das nicht der Fall, sondern die Wertigkeit des Metallions n_1, des Anions n_2, so erhält man

$$\pi = \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p'}.$$

Die dieser Gleichung zugrunde liegende Differentialgleichung würde demnach lauten:

$$-(n_1 + n_2) RTd(\ln p) = n_1 n_2 F d\pi.$$

Die Formel ergibt sich übrigens ohne weiteres aus der Nernstschen Formel.

Wie wir im vorigen Jahre[2] berichteten, hat M. Berthelot einen großen Zyklus von Arbeiten veröffentlicht, die sich mit Messungen von Konzentrationsketten befassen. Er hat die Arbeiten jetzt abgeschlossen[3], und das Urteil, daß es sich für das Jahrbuch nicht lohnt, die Arbeiten im einzelnen zu besprechen, kann durchaus aufrecht erhalten werden. Es handelt sich hauptsächlich um die

1) Z. anorgan. Chem. **37**. 158—163. 2) Jahrb. **9**. 295.
3) C. r. **136**. 413—426, 481—485, 1109—1118, 1357—1373, 1497—1505, 1601—1608; **137**. 285—290, 291—292, 421—430, 956—957.

Bestätigung eines Gesetzes, welches Vf. für neu und von ihm entdeckt ansieht, nämlich daß die EMK einer Kette

$$Pt \mid NaOH - H_3CCOOH \mid Pt$$

ebenso groß ist, wie die Summe der EMKK der beiden Ketten
$Pt \mid NaOH - H_3CCOONa \mid Pt$ und $Pt \mid H_3CCOONa - H_3CCOOH \mid Pt$.
Bekanntlich ist das nichts anderes als die Anwendung der Nernstschen Formel für Konz-ketten auf zwei in bezug auf die $H^{\cdot}$-Konz. versch. Lsgg. Da, wie wir im Vorjahre auseinandersetzten, die Messungsmethode höchst fehlerhaft ist, so ist auf die Zahlen des Vf. keinerlei Wert zu legen. Es war vorauszusehen, daß seine Messungen diese Theorie nicht immer bestätigten, und wo dies eintritt, greift Vf. zu den ungeheuerlichsten Hilfshypothesen, die dann durch besondere Messungen bestätigt werden. Er bestätigt sogar sein Gesetz, wenn er z. B. statt der Pt-Elektroden in H_2SO_4 Al-Elektroden benutzt oder wenn er Zn-Elektroden in $CuSO_4$ taucht usw. Als Beispiel für die Ungeheuerlichkeit seiner Hilfshypothesen sei folgendes angeführt. In einer der letzten Arbeiten findet Vf.[1], daß alle Elemente mit den zwei Metallen Cu und Zn, aber mit versch. Fll. ziemlich dieselbe EMK haben. Das dürfte annähernd richtig sein, wenn die Lsgg. keine $Cu^{\cdot\cdot}$- und $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, leider findet Vf. aber auch dieselbe EMK, wenn er $ZnSO_4$ zwischen beide Metalle bringt. Vf. erklärt dies dadurch, daß die EMK abhängig sei von den Potentialen zwischen Metall und Luft; als Beweis dient folgende originelle Rechnung:

Bildungswärmen:	$Zn + O = 83,5$	$Cu + O = 37,7$	$Pt + O = 18$ cal.
Aus ihnen ber. EMK:	$ZnCu = 1,0$	$ZnPt = 1,4$	$CuPt = 0,4$ Volt
Gefundene EMK:	$ZnCu = 0,94-1,19$	$ZnPt = 1,2-1,66$	$CuPt = 0,3-0,59$ Volt

Die Übereinstimmung ist, wie man sich bei einigem guten Willen überzeugen kann, gut. Man muß sich daher von jetzt ab zu der Annahme entschließen, daß der Sitz der EMK an der Berührung der Metalle mit der Luft ist, und daß, wie Vf. sich ausdrückt, „die Rolle der Kontakte zwischen Fll. und Metallen untergeordnet ist"!! Danach müssen dann aber alle Ketten, in denen die Elektroden aus demselben Metall bestehen, die EMK Null haben und faktisch findet Vf. für die Kette

$$Zn \mid ZnSO_4 - Na_2SO_4 \mid Zn = 0,00 \text{ Volt},$$

also eine EMK-lose Konz-kette! In ähnlicher Weise werden fast sämtliche möglichen Elementkombinationen mißhandelt. Kurz zusammengefaßt: diese Arbeiten bestehen in einer experimentellen Bestätigung mit unzureichenden Mitteln einer Theorie (Additivität der

1) C. r. **137**. 291.

Potentiale), die jedermann kennen muß, der sich auch nur oberflächlich mit der Elektrochemie beschäftigt hat, und die unzählige Male von anderen Forschern mit einwandsfreieren Versuchsanordnungen bestätigt ist; ferner in Aufstellung ganz ungeheuerlichen Hilfshypothesen, wo die falschen Messungen keine Übereinstimmung mit der Theorie gegeben haben. Wegen der Einzelheiten verweist Ref. auf seine Besprechungen in der Zeitschr. f. Elektrochemie[1]. Ferner siehe eine Notiz von H. Danneel[2] Über die elektromotorischen Kräfte der Neutralisation. Vf. zeigt darin, daß eine Kette der Form

$$Pt_{H_2} \mid NaOH - HCl \mid Pt_{H_2},$$

auch wenn die Elektroden mit O_2 statt mit H_2 bespült sind, nach der Nernstschen Formel berechnet eine EMK von 0,795 Volt hat, während richtig ausgeführte Messungen 0,8 Volt ergaben, Berthelot dagegen ungefähr 0,5 Volt gefunden hat.

Anderer Ansicht über die Arbeiten von Berthelot scheint C. J. Reed zu sein, der das „neue Gesetz" in einem Vortrag: Berthelots Gesetz über die elektromotorische Kraft von Zellen, die auf der Wechselwirkung von Salzlösungen und löslichen Elektrolyten beruhen, als neu akzeptiert[3]. Aber das Gesetz ist dem Vf. entschieden zu richtig, und er ersetzt es durch folgende Leistung, die seinen bisherigen elektrochemischen Leistungen durchaus gleichwertig ist: „Wenn eine Base auf eine Säure wirkt, so ist die EMK Null. Wenn ein Salz auf die korrespondierende Säure oder die korrespondierende Base wirkt, so ist die EMK ebenfalls Null. Die EMK an der Berührung zweier Fll., ob sie miteinander reagieren oder nicht, ist Null unter allen Umständen. Die EMK zwischen einer Platinplatte und einer Base und die EMK zwischen der Platinplatte und einer Säure, getrennt gemessen, sind gleich der Summe dieser EMKK, gleichzeitig gemessen." Vf. hat hiermit eine Rk. gefunden, die von selber verläuft, ohne daß sie mit einer Änderung der freien Energie verbunden ist, und er hat somit die krafthungrige Menschheit mit dem Perpetuum mobile beglückt, und zwar diesmal mit einem Perpetuum mobile „first rate". Leider berichten die Trans. of the Amer. Electroch. Soc. nichts von einem Widerspruch, den der Vortrag erfahren hat.

Wir berichteten im vorigen Jahre über eine Arbeit von Henry S. Carhart[4], der gefunden hat, daß in Nickelkonz-ketten der Strom in der Lsg. von der konz. zur verd. Lsg. fließt. Wir haben damals

1) Z. Elektroch. 9. 273, 307, 540, 944. 2) Mon. scient. (4) 17. 305—307.
3) Trans. Electroch. Soc. 4. 151—157. 4) Jahrb. 9. 294.

darauf hingewiesen, daß damit ein Perpetuum mobile realisiert wäre, wenn man annimmt, daß die Vorgänge an den Ni-Elektroden reversible Auflsg. und Abscheidung von Ni sind, was Carhart angenommen zu haben scheint, da er auf Grund seiner Messungen die Nernstsche Formel bekämpft. Der Befund von Carhart ist entweder auf einen Meßirrtum zurückzuführen, oder darauf, daß die Vorgänge bei seinen Messungen andere waren, vielleicht durch Passivitätserscheinungen hervorgerufene. Diese Beobachtung und eine spätere Veröffentlichung von Henry S. Carhart (Eine thermoelektrische Theorie von Konzentrationsketten[1]) hat eine lebhafte Diskussion hervorgerufen. Vf. hat früher[2] eine Formel aufgestellt, nach welcher die Wärmemenge, welche bei Stromdurchgang dq entw. oder absorbiert wird, gleich ist.

$$T\left\{\left(\frac{dE}{dT}\right)_p - \left(\frac{dE}{dT}\right)_n\right\} dq.$$

Da solche Konz-ausgleiche bei der einfachen chemischen Mischung keine Wärmetönung haben, so wird der Strom von der Wärme der Umgebung geliefert. Vf. meint deshalb solche Ketten als thermoelektromotorische Ketten bezeichnen zu müssen. Nun ist, wie Vf. fand, die Thermo-EMK zwischen Metall und Lsg. vom Metall zur Lsg. gerichtet im Falle des Ni. Im Falle des Zn, Cu, Ag, Cd und anderer Metalle umgekehrt, und zwar wächst bei Elektroden aus reinen Metallen die Thermo-EMK, also der Faktor dE/dT mit der Konz. der Lsgg. und nimmt, wenn man Amalgamelektroden in gleich konz. Lsgg. benutzt, mit der Konz. des Metalles im Amalgam ab. Da die Thermo-EMK beim Ni in $NiSO_4$ größer in konz. Lsg. ist, so müßte danach ein Konz-element Ni | $NiSO_4(c_1)$ — $NiSO_4(c_2)$ | Ni einen Strom liefern, der in der Lsg. von der konz. nach der verd. Lsg. gerichtet ist. Zunächst dürfte es nicht angängig sein, hier überhaupt von thermoelektrischen Strömen zu sprechen, weil in dem Element keine Temp-unterschiede vorliegen. Wärme kann nur Energie liefern, wenn sie sich bewegt, und sie bewegt sich freiwillig nur, wenn sie durch Temp-unterschiede dazu veranlaßt wird. Ferner ist die ganze Berechnung hinfällig, da offenbar in den Ni-Konz-ketten versch. Vorgänge statthaben, je nach den Versuchsbedingungen, so daß Vf. also die Wärmetönung nicht mehr gleich Null setzen darf, wie er es bei der Ableitung obiger Formel getan hat.

Vf. findet die EMK für Zn in $ZnSO_4$ bei 15,3° zu 0,02155, wenn die Lsg. auf der einen Seite 1 n., die auf der anderen Seite

1) Trans. Electroch. Soc. 2. 123—138. 2) Jahrb. 7. 270.

$^1/_{10}$ n. ist. Die Berechnung aus dem von ihm gefundenen Wert für $T\frac{dE}{dT}$ ergibt 0,02883. Vf. meint, daß der Unterschied durch die Berührungsstelle der Lsgg. veranlaßt wird. Das proz. Wachstum der Thermo-EMK mit der Konz. im Falle des Ni | $NiSO_4$ ist sehr viel größer als für Zn | $ZnSO_4$. Die EMK der Ni-Konz-ketten findet Vf. dementsprechend ebenfalls viel größer als die der Zn-Konz-ketten, bei gleicher Temp. und Konz. 12—15mal so groß. Dieser Befund hätte Vf. von vornherein darauf führen müssen, daß in seinen Messungen nicht alles in Ordnung ist, und er hätte darauf hin prüfen müssen, ob die Stromlieferung wirklich in einer Konz-änderung beruht. Man kann mit Ni-Salzketten die Nernstsche Formel bestätigen, wenn man dafür sorgt, daß der Prozeß ähnlich verläuft wie bei anderen Konz-ketten, d. h. die aus der Galvanotechnik bekannten Lsgg. benutzt, bei denen Ni dem Faradayschen Gesetz entsprechend aufgelöst und niedergeschlagen wird. Anderenfalls bekommt man allerdings so gerichtete Ströme, wie Vf. sie gefunden hat, aber die Vorgänge an den Elektroden entsprechen nicht dem Vorgang $Ni \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot}$, sondern es finden Vorgänge statt, bei denen, wie die Theorie verlangt, die $Ni^{\cdot\cdot}$-Konz. in der konz. Lsg. kleiner, in der verd. größer wird.

In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion macht Carl Hering darauf aufmerksam, daß Carharts Ni-Konz-kette ein Perpetuum mobile ist, und daß daraus der Schluß zu ziehen ist, daß man es hier mit einer eigentlichen Konz-kette nicht zu tun habe. Louis Kahlenberg teilt mit, daß bei Konz-ketten von Ni in $NiSO_4$ und $NiCl_2$, wie auch Co in $CoSO_4$ und $CoCl_2$ die in der verd. Lsg. stehende Elektrode der positive Pol ist. Dasselbe ist der Fall mit Zn, wenn die eine Lsg. normal und die andere 0,001 n. ist; aber hier dreht sich der Strom nach einer gewissen Zeit um, so daß in der Zn-Zelle die Zeit eine Rolle spielt. H. R. Carveth teilt mit, daß auch im Falle der Ni-Konz-kette die Zeit eine Rolle spielt, indem sich der Strom nach einiger Zeit umkehrt. Die Umkehrung bleibt aus, wenn für Fernhaltung der Luft gesorgt ist. A. T. Weightman macht darauf aufmerksam, daß es überhaupt unmöglich ist, Ni aus einer neutralen $NiSO_4$-Lsg. elektrolytisch abzuscheiden. Wenn aber eine Absch. von Ni nicht vorhanden ist, so hat man es auch nicht mit einer richtigen Konz-kette zu tun. Weightman fand, daß in einer kurz geschlossenen Konz-kette die in der konz. Lsg. stehende Ni-Elektrode an Gewicht verliert, daß die in der verd. Lsg. stehende aber nicht an Gewicht zunimmt. Daraus ist zu schließen, daß an der Kathode Wasserstoff abgeschieden wird,

und man es infolgedessen nunmehr mit einer Kette Ni gegen H zu tun hat. Bancroft erinnert an den katalytischen Einfluß von Salzen, wie z. B. durch Ggw. von Mn-, Ni- und anderer Salze die Oxydation von Sulfiten durch Luftsauerstoff beschleunigt wird; so ist es auch hier möglich, daß der Angriff der Ni-Elektroden durch Luft infolge Anwesenheit von Ni-Salz beschleunigt wird. Danach würde die Ni-Elektrode in der konz. Lsg. leichter angegriffen werden, wobei eine solche Stromrichtung hervorgerufen werden würde, wie Carhart sie beobachtet hat. N. S. Keith teilt mit, daß er bei galvanoplastischen Arbeiten stets gefunden hat, daß das Ni von der Lsg. angegriffen wird, er hat aber nicht konstatiert, ob dieser Angriff abhängig von der Konz. ist. Carhart erwidert auf die versch. Anfragen; er gibt zu, daß möglicherweise in seiner Konz-kette die konz. Lsg. an Salz verliert; dann würde natürlich der Einwurf, daß man es mit einem Perpetuum mobile zu tun hat, wegfallen. Im übrigen geht aus dem ganzen hervor, daß es vor allen Dingen nötig ist, erst einmal die Vorgänge an den Elektroden dieser sezessionistischen Konz-kette eingehend zu studieren.

In seiner ebengenannten Arbeit wandte Henry S. Carhart seine Messungen der Thermo-EMK an Elektroden zur Erklärung der Temp-koeffizienten von Daniellelementen an. Die sich daran anschließende Diskussion veranlaßte ihn dann, Messungen am Daniellelement zu machen, die er in einer Arbeit Warum ändert sich die EMK der Daniellzellen mit der Dichte der Lösungen?[1] veröffentlicht. Er stellte zwei Daniellelemente her mit gleicher $CuSO_4$-Konz.: im einen war das $ZnSO_4$ 1 n., im anderen $^1/_{16}$ n. Die Differenz der EMK ergab sich zu 0,021 Volt bei 20°. Dann bestimmte er die Thermo-EMKK für $^1/_{16}$ n. Lsg. pro Grad zu 0,0007 Volt, für 1 n. Lsg. zu 0,0008 Volt. Die doch wohl sehr unsichere Differenz zwischen beiden von 0,0001 Volt multiplizierte er mit der absoluten Temp. und erhielt 0,029 Volt. Im übrigen wieder dieselbe Abweichung zwischen Rechnung und Versuch, wie bei dem Versuch auf S. 268/9. Ferner schaltete er diese beiden Daniellelemente entgegen, bestimmte die EMK und verglich sie mit der EMK einer Zn-Konz-kette mit gleichem Konz-Unterschied. Er fand, daß beide Kombinationen dieselbe EMK haben, oder mit anderen Worten, daß in diesem Fall zwischen der Konz-kette mit Überführung und der Konz-kette ohne Überführung kein Unterschied ist. Carhart weist darauf hin, daß dieser Befund nicht mit der Nernstschen Gleichung stimmt, nach welcher an der

1) Elektroch. Ind. 1. 178—179.

Berührungsstelle der beiden Fll. eine von den Ionenbeww. abhängige EMK sein muß. Ref. vermißt auch hier wieder den Nachweis, daß die Zinkkathode eine reversible Elektrode ist. Die Reversibilität ist aber vorauszusetzen, wenn man irgend eine theoretische Gleichung anwenden will. Es wäre gut, wenn Vf. sich mit reversibel arbeitenden Elektroden über die Richtigkeit seiner thermoelektrischen Anschauungen vergewisserte, z. B. mit einem Daniellelement Ag | Ag-Salz | Cu-Salz | Cu.

Durch die vorgenannten Diskussionen, sowie durch Besprechungen der Carhartschen Veröffentlichungen in den versch. Zeitschriften fühlt sich Henry S. Carhart ferner veranlaßt, in einem Vortrag Thermoelektromotorische Kräfte ohne Temperaturdifferenzen[1] die Möglichkeit solcher Thermokräfte genauer auseinanderzusetzen. Ref ist die Anschauung des Vf. nicht ganz klar geworden. Soweit er verstanden hat, meint der Vf., daß in einer Konz-kette, in welcher beide Elektroden dieselbe Temp. haben, die aber doch einen Strom zu liefern vermag, nicht die Stromerzeugung in einem chemischen Vorgang zu suchen ist, sondern in dem Temp-koeffizienten des Potentials der beiden Elektroden; dann muß, wenn so eine Kette Strom liefert, die Temp. dadurch an beiden Elektroden versch. werden. Wir würden also, wenn wir einen anderen, z. B. chemischen, Vorgang als Ursache des Stromflusses ablehnen, einen Fall haben, wo zwei Wärmemengen, die die gleichen Tempp. haben, freiwillig unter Arbeitsleistung versch. Temp. annehmen. Da aber umgekehrt zwei Wärmemengen von versch. Temp. freiwillig unter Arbeitsleistung dieselbe Temp. annehmen, so hätten wir wieder ein Perpetuum mobile!

Einige Messungen über die Temperaturkoeffizienten einiger Jodelemente[2] veröffentlicht O. Steindler. Die Elemente bestanden aus einem Kohlentiegel, in welchem sich festes Jod befand. Das zu untersuchende Metall, ein Thermometer und ein Stück Kohle wurden eingetaucht, und die Potentialdifferenz zwischen Metall und Kohle mit Hilfe eines Quadrantenelektrometers bei Tempp. von 0° bis 100° bestimmt. Folgende Temp-koeffizienten ergaben sich:

Substanz	Temperaturkoeffizient		Substanz	Temperaturkoeffizient	
	gemessen	berechnet		gemessen	berechnet
Ag	+ 0,0004	+ 0,00011	Cd	+ 0,0048	— 0,002
Zn	— 0,0013	— 0,0011	Al	— 0,0017	— 0,00093
Mg	— 0,005	— 0,0047	Hg	+ 0,0119	— 0,00086

1) Trans. Am. Electroch. Soc. **3.** 137—148.

2) Wien. Ber. **111.** 1312—1318; Beibl. Ann. d. Phys. **28.** 130.

Unter berechnet stehen die nach der Helmholtzschen Gleichung aus den Wärmetönungen ermittelten Temp-koeffizienten. Eine erhebliche Abweichung zeigt sich nur beim Hg, welche vielleicht von der gleichzeitigen Bildung des HgJ_2 und HgJ in unbekanntem Verhältnis herrührt.

Theorie der Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — Eine Reihe französischer Veröffentlichungen (G. Rosset, Essay sur la théorie des piles[1]; J. Izart, L'acc. et l'électrochemie"[2]) kann übergangen werden. Soweit ihr Inhalt zutreffend ist, ist er nicht neu, und, soweit er neu ist, nicht zutreffend, sondern auf Mißverständnis beruhend. Besonders die Veröffentlichungen des ersteren Autors zeichnen sich durch jenen Mangel an Kenntnis fremder Arbeiten aus, welcher für die herrschende französische Schule charakteristisch ist. Die Nernstsche Gleichung z. B. enthält bei dem Vf. als additives Glied den Temp-koeffizient der EMK u. dgl. Überhaupt ist unleugbar die theoretische Kenntnis des Akk. von französischer Seite seit Planté nicht nur nicht gefördert, sondern durch einige unrichtige Arbeiten geradezu verwirrt worden. Es ist das gewiß bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß nicht nur die Erfindung des Akk. selbst, sondern auch einer der größten technischen Fortschritte auf diesem Gebiete den Franzosen zu verdanken ist, und daß man dem Akk. überhaupt jenseits des Rheins immer ein besonders liebevolles Interesse geschenkt hat.

Eine Zusammenstellung der theoretischen Arbeiten von 1901 bis 1902 hat A. Jouve[3] geliefert.

Interessante thermodynamische Betrachtungen hat R. A. Lehfeld[4] angestellt. Vf. denkt sich die Gesamtenergieänderung bei dem Zellenvorgange:

$$\tfrac{1}{2}Pb + \tfrac{1}{2}PbO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + H_2O,$$

als aus den Teilen zusammengesetzt: der Energieänderung χ bei der Einwirkung von 1 Mol reiner H_2SO_4 auf $\frac{Pb}{2}$ und $\frac{PbO_2}{2}$, wobei 1 Mol H_2O entsteht, und dem Energiebetrage, welcher der Isolierung eines Moles H_2SO_4 aus dem Elektrolyten von der angewandten Konz. und dem Ersatz derselben durch 1 Mol H_2O entspricht. Ist Q die Wärmetönung beim Vermischen von x Mol H_2SO_4 mit $1-x$ Mol H_2O.

1) Ecl. el. **34**. 149, 324.
2) Electricien **25**. 55, 86. 3) Rev. de chim. **6**. 94, 134.
4) Vortrag vor der Faraday Society, Juni 1903, El. Rev. **43**. 618.

so sinkt, wenn dz Mol H_2SO_4 entfernt und dz Mol H_2O zugefügt werden, die Konz. der H_2SO_4 auf $z - dz$. Die entsprechende Wärmetönung ist $-\frac{dQ}{dz}dz$. Folglich ist die Wärmetönung beim Ersatz eines Mols H_2SO_4 durch 1 Mol H_2O in der Säure von der Konz. $z: -\left(\frac{dQ}{dz}\right)$ und somit die totale Rk-wärme beim Vorgange im Akk. $\chi - \frac{dQ}{dz}$.

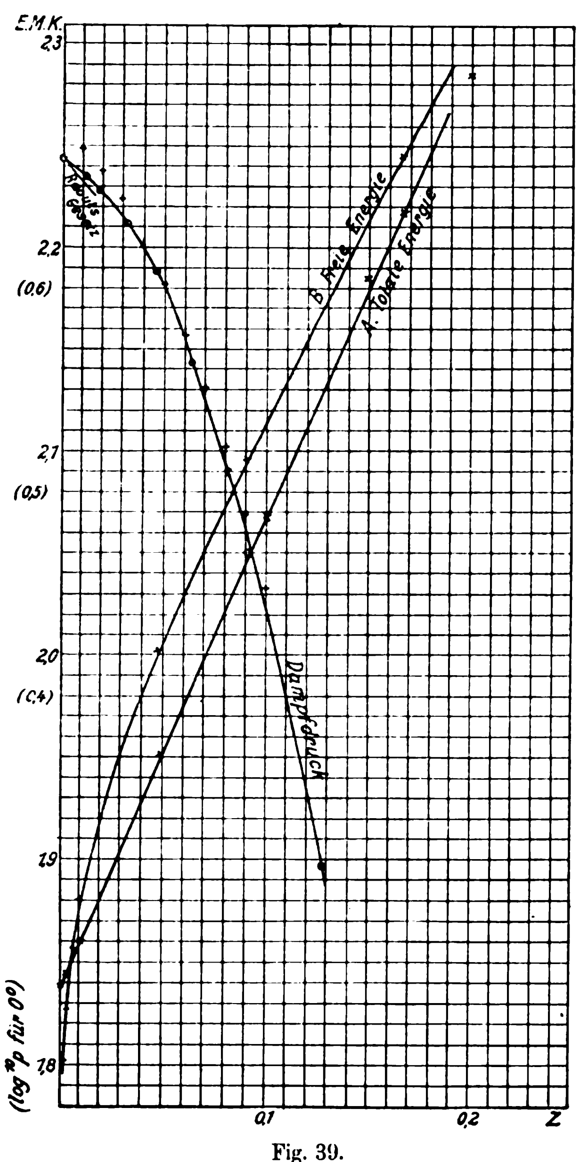


Fig. 39.

Vf. berechnet $\frac{dQ}{dz}$ vermittelst einer empirischen Funktion, welche aus Pickerings[1] Werten für Q abgeleitet ist und berechnet aus diesen Werten und den von Tschetzow und Streintz für die Wärmetönung in der Zelle ($z = 0,0025$) gefundenen den Wert von χ. Für andere Konzz. ($z = 0,01$ bis $= \frac{1}{4}$) werden die Rk-wärmen aus der Helmholtzschen Gleichung

$$w = E - T\frac{dE}{dz}$$

berechnet und aus $w + \frac{dQ}{dz}$ wird gleichfalls χ erhalten. χ ergibt sich bis auf 1—2 % schwankend zu 2,625 Volt im Mittel. Ferner

1) J. Am. Chem. Soc. 57. 112.

hat Vf. die von Dolezalek erhaltenen Werte für die EMKK (bei 0°) bei versch. Konzz. neu berechnet mit Rücksicht auf den neueren Wert des Westonelements 1,0187. Kurve *B* (Fig. 39) enthält diese Werte, welche also die Änderung der freien Energie darstellen, während *A* die Kurve der Änderung der totalen Energie darstellt. Ihr Schnittpunkt liegt bei $z = 0,006$, für welche Konz. allein also die Thomsonsche Regel die EMK der Zelle richtig angibt. Die dritte Kurve gibt die Dampfdrucke der H_2SO_4-Lsgg. bei 0° nach Dietericis Messungen. Die Kreuze stellen die Dampfdrucke dar, wie sie sich aus den Werten der Kurve *B* mit Hilfe der Dolezalekschen Gleichung für die Beziehung zwischen Dampfdruck und EMK berechnen. Die Übereinstimmung läßt etwas zu wünschen übrig.

In einer Veröffentlichung Über die kathodische Abscheidung von Blei führen K. Elbs und F. W. Rixon[1] die Beobachtung an, daß eine einer Pb-Anode gegenüberstehende Pb-Kathode in HCl, PO_3H_3, PO_2H_3, Acetat als Elektrolyten sich mit blättrig großkristallinischem Pb bedeckt, während sich gleichzeitig die Anode zur $Pb^{\cdot\cdot}$-Stufe auflöst, daß aber der Niederschlag alsbald schwammig wird, wenn sich an der Anode (unter starkem Potentialanstieg) die höhere Oxydationsstufe bildet. Gleichzeitig läßt sich dann im Elektrolyten ein auf KJ wirkendes Oxydans, nach den Vff. Plumbisalz, nachweisen, dessen Ggw. nach den Vff. die Schwammbildung hervorruft. Die kathodische Schwammbleibildung an der negativen Akkelektrode wird von den Vff. gleichfalls zu der Ggw. von $Pb(SO_4)_2$ in Beziehung gebracht, deren Konz. sich aus der Oxydationswirkung auf KJ zu 0,14 g (bei Ladung), 0,07 g (bei Entladung) und 0,17 g (in der Ruhe) berechnet. Beim Schütteln von PbO_2 mit Akk-säure stellt sich, wie im Widerspruch mit einer Angabe von Dolezalek gefunden wird, ein Gleichgewicht ein, an welchem $Pb(SO_4)_2$ mit 0,6 g pro Liter teilnimmt. Die geringe Selbstentladung des ruhenden Akk. wird der Anwesenheit von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zugeschrieben.

W. Eschs Mitteilung über Vierwertiges Blei und die Theorie der Bleiakkumulatoren[2] geht von der Beobachtung aus, daß sich an einer Pb-Anode in H_2SO_4 von über 1,6 spez. Gew. bei 0,5—10 A-qcm eine grünlich gelbe Lsg. bildet, aus welcher „Trisulfatmetableisäure“ $HgPb(SO_4)_3$ abscheidbar ist. Dieser Pb enthaltenden Verb. wird für den Elektrodenvorgang die Rolle zugeschrieben, welche die Theorie von Elbs dem Plumbisulfat zuspricht. — Ref. möchte bezüglich dieser Fragen auf Ostwalds Bemerkung[3] hinweisen.

1) Z Elektroch. **9**. 267. 2) Chem. Z. **27**. 297. 3) Jahrb. **6**. 176.

daß alle diese diss. und undiss. Verbb., die möglich sind, wohl auch im Elektrolyten existieren und zwar in Konzz., welche durch Gleichgewichtskonstt. definiert sind, da die Gewdkt., mit welcher diese Gleichgewichte sich einstellen, für geringe Stromdichten als ∞ angesetzt werden darf. Welches der vorhandenen Ionen es ist, welches beim Vorgang seine Ladung an der Elektrode abgibt, resp. von der Elektrode ausgesandt wird, ist eine Frage, welche für unendlich schwache Ströme, für welche dauernd Gleichgewichte an den Elektroden anzunehmen sind, wohl überhaupt nicht entscheidbar sein dürfte. Diese Frage erscheint aber dem Ref. überhaupt nicht von großer Bedeutung. Man wird annehmen dürfen, daß die in Betracht kommenden Ionen im Verhältnis ihrer Gleichgewichtskonz. an der Abgabe und dem Empfange der Ladungen beteiligt sind. Es erscheint zurzeit als eine Hauptaufgabe der theoretischen Akk-forschung, die Verhältnisse in H_2SO_4-Lsgg. mit PbO_2 als Bodenkörper für alle in Betracht kommenden H_2SO_4-Konzz. aufzuklären.

Einer Untersuchung von M. U. Schoop[1] sei als für den Theoretiker interessant entnommen, daß der Vf. unter Anwendung versch. Platten die Gewichtsänderung einer an einem Wagebalken hängenden Platte, welche also im Elektrolyten gewogen wurde, verfolgt hat. Dabei zeigte sich, daß das Gewicht der Großoberflächenplatte sowohl bei der Ladung wie bei der Entladung, bis auf einen anfänglichen sehr kurzen entgegengesetzten Gang, linear mit der Zeit abnahm resp. zunahm. Der Säureaustausch zwischen Platte und Elektrolyt war danach bereits 10′ nach Entladungsbeginn stationär. Sehr viel langsamer geht die Säurediffusion bei der gepasteten Platte vor sich. Bei diesen trat der stationäre Zustand erst 50′ nach Beginn der (ca. dreistündigen) Entladung ein. Während dieser Anfangsperiode nahm diese Platte an — scheinbarem — Gewicht ab, offenbar weil der Säurebedarf aus der im Platteninneren befindlichen Säure gedeckt wurde, ohne daß merklich Säure von außen hinein diffundierte, während außerdem noch durch Überführung Säure hinweggeführt wurde. Den entgegengesetzten Verlauf zeigt der Gang des Gewichtes während der Ladung einer solchen Platte. Vf. sieht in seinen Versuchen eine Stütze der Sulfattheorie.

Für den Theoretiker und in hohem Maße auch für den Techniker von Wichtigkeit ist die Beobachtung von Fr. Streintz (Das Leitvermögen von gepreßten Pulvern[2]), daß nur solche Pulver zu

1) Elektroch. Z. 1903. 214; s. a. technischer Teil.
2) Samml. elektrot. Vorträge, Ferd. Enke, Stuttgart.

Leitern erster Klasse gehören, welche sich durch Druck zu zusammenhängenden Stiften von metallischem Glanz und metallischer Härte pressen lassen. Danach scheinen also die beiden schätzenswerten Eigenschaften eines guten Depolarisators, Leitf. und mechanische Stabilität, stets Hand in Hand zu gehen. Den Wid. von elektrolytisch aus $PbNO_3$ hergestelltem PbO_2 in gepreßten Stiften vom spez. Gewicht 8,4[1] fand Vf. zu 2,3 Ω pro m und qmm, also nur etwa doppelt so groß als das des Hg. Der Temp-koeffizient betrug + 0,00065. MnO_2 erwies sich als ein sehr schlechter Leiter (64000 Ω pro m und qm) mit negativem Temp-koeffizienten. Ag_2O_2, CuO, Fe_3O_4 (?), Ni_2O_3, CO_2O_3 erwiesen sich als Nichtleiter. — P. Ferchland[2] fand für einen galvanostegisch aus neutraler $PbNO_3$-Lsg. erhaltenen, ungepreßten Zylinder 29,9 bezw. 37,9 Ω pro mm und qmm. Der Zylinder war vollkommen dicht, fast schwarz und glasglänzend. Er enthielt noch 1,5 % H_2O. — Marsh[3] findet dagegen, jedenfalls infolge unrichtiger Versuchsanordnung, reines PbO_2 als sehr schlechten Leiter.

Alkalische Sammler. — Einiges theoretisch Interessante findet sich in den Mitteilungen von Hibbert und Schoop (s. techn. Teil). Erwähnt sei hier, daß nach diesen Veröffentlichungen die Erholung nach Unterbrechung der Entladung bei den alkalischen Sammlern überaus langsam stattfindet, was wohl wesentlich mit der schlechten Leitf. der Nickeloxyde zusammenhängt. Schoop beobachtete bei der Ladung einer NiO_2-Cd-Zelle Andeutung von Abkühlung. (Das würde auf einen beträchtlichen und zwar negativen Temp-koeffizienten deuten. D. Ref.)

Über die Theorie des — bekanntlich noch ungeborenen und wohl auch sicher nicht lebensfähigen — Thalliumakkumulators, auf welchen Marsh[4] die Aufmerksamkeit gelenkt hat, hat L. Jonas[5] gearbeitet. Vf. elektrolysierte (Stromdichte?) 0,02 n $Tl(OH_2)$-Lauge zwischen Pt-Elektroden (Anode matt), wobei sich an der Kathode Tl nadelförmig oder blättrig, an der Anode schwarzes, bei geringer Dicke gut haftendes Oxyd niederschlägt. Letzteres enthält geringe Mengen H_2O, das bis 200° vollständig fortgeht. Der Vergleich mit in demselben Stromkreise niedergeschlagenen Ag ergibt, daß auf 4 Ag 1 Tl_2O_3 gebildet wird. Diese Formel wird durch Analyse bestätigt, während das Gewicht der Schicht, verglichen mit der Ag-

---

1) Massives PbO_2 hat das spez. Gewicht 8,9—9,2.
2) Z. Elektroch. **9**. 670.
3) Elektroch. Ind. I, 122.
4) Jahrb. **9**. 435.
5) Z. Elektroch. **9**. 523.

Menge, etwas zu hoch gefunden und besser mit der Formel 13 Tl_2O_3, Tl_2O in Übereinstimmung steht.

Der Vorgang der Kette ist demnach:

$$Tl_2O_3 + 4\,Tl + 3\,H_2O = 6\,Tl^{\cdot} + 6\,(OH)',$$

wobei 4 F geliefert werden. Hieraus folgt für den Unterschied der EMKK von zwei Ketten mit den Konzz. C_1 und C_2 der gelösten Stoffe $Tl^{\cdot}$ und $(OH)'$:

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{3}{2} RT \ln \frac{C_{2\,Tl^{\cdot}} \cdot C_{2\,OH'}}{C_{1\,Tl^{\cdot}} \cdot C_{1\,OH'}}.$$

Die Gleichung wird durch Messung der EMKK von Tl-Ketten mit versch. zusammengesetzten Lsgg. von $TlNO_3$ und NaOH als Elektrolyten bei 0° und 20° geprüft, wobei für das Verhältnis der Ionenkonz. in obiger Gleichung das Verhältnis der Leitff. der betreffenden Elektrolyte gesetzt wird. Die Tl-Elektroden waren bis auf 1 Millivolt, die Superoxydelektroden dagegen nur bis auf 4 Millivolt konst., und es mußte eine Korrektur deswegon eingeführt werden. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ist ausreichend. — Die EMK einer Zelle Tl_2O_3 | 0,1 n $TlNO_3$ 0,1 n NaOH | Tl ist 0,5584 Volt bei 20°, ihr Temp-koeffizient + 0,0012. Für 1 kg Gewicht eines idealen Akk. ($Tl_2O_3 + 3\,H_2O + 4\,Tl$) berechnet sich eine Leistung von 80,9 A.-Std. gegenüber 98,2 A.-Std. beim Pb-Akk.

Eine Untersuchung über das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers haben E. Baur und A. Glaeßner[1] angestellt im Hinblick auf das Patent Auers auf einen Cersalzakk.[2], sowie in der Annahme, daß die leicht reduzierbaren und oxydierbaren Cersalze geeignete Überträger für Brennstoffelemente abgeben könnten. Das Cer besitzt drei salzbildende Oxyde: Ce_2O_3, CeO_2 und CeO_3, von welch letzteren Salze nur in alkalischer Lsg. bekannt sind. Traubenzucker reduziert die höheren Stufen zur Cerostufe, Luftsauerstoff das alkalische Cero- zu Cerisalz. Es erscheint also eine Kette: Anode, Cero | Ceri, Kathode, möglich, welche dauernd Strom gibt, wenn dauernd anodisch organische Substanz und kathodisch Luft eingeführt wird. Vf. mißt zunächst die Potentiale, welche Cero-Cerisalzmischungen von wechselndem Gehalt blankem und platiniertem Pt erteilen. Die Einstellungsgschw. ist groß, eine Übereinstimmung mit der Theorie bezw. der Abhängigkeit der EMK von der Cero-Cerisalz-Konz. ist jedoch nicht zu konstatieren, da das Potential mit sehr schwacher saurer Cerisalzlsg. weit über dem O-Potentiale liegt, die Lsgg. also sich (besonders im Licht) unter O-Entbindung zer-

1) Z. Elektroch. 9. 534. 2) Jahrb. 8. 406.

setzen. Das Potential einer „reinen" 0,1 mol. sauren Cerisulfatlsg. beträgt — 1,787 Volt, das einer Cerosulfatlsg. — 1,01 Volt (Ostw. Zählung). Das Oxydationspotential ist also ein sehr hohes (es liegt nur ca. 0,3 Volt unter dem der PbO_2-Elektrode, d. Ref.). Die Cerisulfatelektrode des Auerschen Akk. würde nur um 0,1 Volt an Spannung einbüßen, wenn $^9/_{10}$ des Cerisalzes reduziert sind. In alkalischer Lsg. liegt das Ceripotential bei — 0,468, das Ceropotential bei — 0,251. Eine Cero-Cerisalzzelle könnte also Maximal nur 0,78 Volt (sauer) bezw. 0,217 Volt (alkalisch) geben. Ein CeO_3-Potential konnte nicht erhalten werden. Traubenzucker verbrennt beim Schütteln mit alkalischer Cerolsg. und Luft nur zum Teil zu CO_2. Es wurde nun untersucht, ob die Stromlieferung von Ketten Pt (resp. Ni) Cero | Ceri Pt (resp. C) mit alkalischen Elektrolyten durch Zuführen reduzierender Stoffe (Zucker, Sägemehl, Wasserstoff) zur Anode, resp. von Luft zur Kathode erhöht würde, es wurde jedoch bei Anwendung von Zucker und H eine nur zwei- bis dreimal größere Leistung als bei den unversetzten Lsgg. erzielt. Vf. ist mit dem Ref.[1] der Meinung, daß ein heißes Brennstoffelement mit ähnlicher Überträgerrk. infolge größerer Depolarisationsgschw. mehr Aussicht auf Erfolg haben dürfte als ein kaltes.

Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation und Zersetzungsspannungsmessungen.

Polarisation. — Zu der von uns schon mehrfach erwähnten Theorie der Polarisation von Warburg[2] haben im Berichtsjahre E. Warburg und B. Strasser in einer Arbeit Zum Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom einen experimentellen Beitrag geliefert[3]. Nach der Warburgschen Theorie sollen unpolarisierbare Elektroden, z. B. Zinkamalgam in $ZnSO_4$, eine der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl umgekehrt proportionale und der Zinksalzkonz. direkt proportionale Polarisationskapazität haben. Das ist auch gleich nach Ansetzen der Zelle der Fall, doch bald sinkt die Kapazität stark und der Wid. der Zelle, gemessen mit Gleich- oder Wechselstrom, wird sehr viel größer. Eine ähnliche Wid-vermehrung erleidet Cu in $CuSO_4$ und

1) Jahrb. **9**. 406. 2) Ib. **9**. 325.
3) Verh. Physik. Ges. **1903**. 269 — 275.

Cd in $CdSO_4$. Es wurden Widd. bis zu 70 Ohm der einzelnen Elektroden pro cm^2 beobachtet. Nach den Versuchen von Wien[1], Lohnstein[2] und anderen ist anzunehmen, daß die Wid-vermehrung von der Bildung einer schlecht leitenden Schicht herrührt. Dann wirkt diese aber wie ein Kondensator, dessen Kapazität die eigentliche Polarisationskapazität überdecken kann, und auch die Phasenverschiebung des Wechselstromes ändert sich (vgl. darüber z. B. Wien[3]). Vff. entw. eine Gleichung über die Abhängigkeit von Phasenverschiebung, Wid. an den Elektroden, Wechselzahl und Kapazität. Diese neue Kapazität muß, als reine dielektrische Kapazität, von der Stromstärke unabhängig sein, was der Versuch bestätigte. Die Phasenverschiebung beträgt 90°, während der Wid. mit wachsender Stromstärke kleiner wird. Bei Cd-Elektroden wurde der Wid. nach 24 Stunden etwa doppelt so groß als nach einer Stunde nach dem Ansetzen der Zelle, zugleich fiel die Kapazität auf den fünften Teil. Beides erklärt sich dadurch, daß die Schicht mit der Zeit an Dicke zunimmt. Nimmt man die DC der Schicht zu etwa 10 an, so erhält man für die Dicke der Schicht die Größenordnung 10^{-7}, für einen Kondensator etwas wenig. Es ist das aber annähernd dieselbe Dicke, die Rayleigh und Röntgen für die kleinste Dicke kohärenter Ölschichten auf Wasser fanden. Die spez. Leitf. der Schicht ergibt sich bei Zinkamalgam zu etwa 10^{-13} (Hg = 1).

Eine Abgrenzung der Gültigkeit der beiden Theorien, der Ladungsstromtheorie von Kohlrausch und der Leitungstromtheorie von Warburg, und eine Zusammenfassung dieser beiden Theorien in eine unternimmt Friedrich Krüger[4] in einer Arbeit Über Polarisationskapazität. Nach Kohlrausch[5], der die Elektrode als Kondensator auffaßt, ist die Polarisationskapazität $\mathfrak{C}$ einer Elektrode gleich Strommenge durch Polarisation p

$$\mathfrak{C} = \frac{\int i dt}{p}$$

oder bei harmonischem Wechselstrom $i = a \sin mt$, wo a die Amplitude und $\frac{m}{2\pi} = N$ die Wechselzahl bedeuten,

$$\mathfrak{C} = \frac{a}{mp} \sin\left(mt - \frac{\pi}{2}\right),$$

1) Wied. Ann. **58**. 56 (1896).

2) Ib. **47**. 299 (1892).

3) Jahrb. **9**. 325.

4) Göttinger Nachr. **1903**. Heft 2; Z. physik. Chem. **45**. 1—74; Diss. Göttingen 1903.

5) Pogg. Ann. **148**. 443 (1872).

so daß die Polarisation gegen den Strom um $\frac{\pi}{2}$ verschoben ist („Ladungsstromtheorie"). Warburg[1] leitete unter der Vorstellung, daß die Polarisation umkehrbarer Elektroden durch die Konzentrationsänderung infolge des Stromes und die daraus folgende Diffusion bedingt sei, ab, daß die von der Amplitude unabhängige Kapazität der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl umgekehrt proportional sei, und daß die Phasenverschiebung nur $\frac{\pi}{4}$ beträgt („Leitungsstromtheorie"). Für $\frac{\pi}{2}$ ist also in obiger Gleichung $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ zu setzen, wo ϑ nach Warburg $\frac{\pi}{4}$ beträgt. Wien[2] fand aber an blankem Platin, Ohrlich[3] an Hg, daß $\vartheta = 3^0$ bis 20^0 beträgt, und die Kapazität annähernd konst. ist, statt proportional $\sqrt{m}$ zu sein. Letzteres fand auch Else Neumann an Ag[4], die sonst die Warburgsche Theorie gut bestätigte. Es muß also ein weiterer Faktor von Einfluß sein, den Warburg nicht berücksichtigt hat, und dessen Überwiegen dieses Verhalten der Elektrode dem von Kohlrausch formulierten Grenzfall nahe bringt mit $\vartheta = 0$ und $\mathfrak{C}$ = konst. Diesen Grenzfall hat Warburg in seine Theorie neuerdings einbezogen[5], indem er annimmt, daß nur ein Teil der durch den Strom zur Elektrode gebrachten Substanz diffundieren kann, während der andere festgehalten wird. — Krüger behandelt nun die Frage, ausgehend von den elektrischen Doppelschichten. Die Flächendichte der Elektrizität in der Doppelschicht ist eine Funktion des Elektrodenpotentials, und da dieses nach der Theorie von Nernst eine Funktion der Konz. ist, ist die Flächendichte auch eine Funktion der letzteren. Diese Theorie wird, je nach den äußeren Umständen, der Warburgschen oder Kohlrauschschen Theorie gleich, beschreibt die Erscheinungen vollständiger, als die Warburgsche Oberflächendichtigkeitstheorie.

Durch Strom wird die Konz. an den Elektroden geändert. Dadurch bekommt das Metall eine andere EMK gegen die Lösung, die Doppelschicht ändert sich dadurch von selbst. Nun besteht nach der Nernstschen Auffassung die Doppelschicht aus Ionen, es entsteht durch die Änderung derselben eine sekundäre Konz-änderung in

1) Wied. Ann. **67**. 493 (1899); Jahrb. **6**. 180.
2) Ib. **58**. 37 (1896); Jahrb. **3**. 32.
3) Diss. Berlin 1896; Jahrb. **3**. 33.
4) Wied. Ann. **67**. 499 (1899); Jahrb. **6**. 180.
5) Ann. Phys. **6**. 125 (1901); Jahrb. **8**. 287.

nächster Nähe der Elektrode. Diese Konz-änderung schwächt nun aber die durch den Strom hervorgerufene Konz-änderung, so daß der Erfolg ist, daß ein Teil des Stromes zur Doppelschichtänderung verbraucht wird, d. h. die Doppelschicht verhält sich ganz wie ein Kondensator, der einen Teil des durch die Zelle fließenden Stromes in sich aufnimmt. Ist diese Menge groß, so nähert man sich dem Falle, wo $\mathfrak{C}$ = konst. und $\vartheta = 0$ ist, ist sie klein, so gilt die Formel von Warburg, d. h. es ist $\mathfrak{C}$ = umgekehrt prop. $\sqrt{m}$ und $\vartheta = \frac{\pi}{4}$.

Vf. entwickelt nun von der Doppelschichttheorie ausgehend die Formeln auf dem von Warburg eingeschlagenen Wege und kommt zu den Gleichungen

$$\mathfrak{C}_1 = \frac{\mathfrak{C}}{q} = \frac{\varepsilon}{\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{\varkappa}{2m}}}{\sin\vartheta}$$

$$\text{und } \operatorname{tg}\vartheta = \frac{1}{1 + \frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \sqrt{\frac{2m}{\varkappa}}}.$$

Die Kapazität durch Fläche, die gleich der Kapazität $\mathfrak{C}_1$ pro Flächeneinheit ist, ist gleich der Ladung eines g-Äq., dividiert durch die Änderung des Potentials E mit der Konz. c_0 im Innern des Elektrolyten, multipliziert mit Wurzel aus Diffusionskonst. $\varkappa$ durch $2m$ (Bedeutung von m s. oben) und dividiert durch sin ϑ (Bedeutung s. oben). In der zweiten Gleichung ist $\mathfrak{C}'$ die Doppelschichtkapazität. $\frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial E}{\partial c}$ wird groß gegen 1, wenn c_0 klein ist, bei kleinen Konzz. nähert sich also ϑ der Null, und $\mathfrak{C}_1$ wird $= \mathfrak{C}'$ der Kapazität der Doppelschicht, $\mathfrak{C}$ wird von m unabhängig, d. h. es ist der von Kohlrausch berechnete Fall eingetreten. Ist aber c_0 groß, so wird $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ und $\mathfrak{C} = \frac{\text{konst.}}{\sqrt{m}}$, wie in der Theorie von Warburg. Das Verhalten der Elektroden hängt also von der Konz. der Elektrodenmetallionen ab. Diese Theorie läßt sich mutatis mutandis auf gasbeladene Platinelektroden ausdehnen und bleibt vollkommen unberührt von der Helmholtzschen unsicheren Theorie der Kapillarität des Hg.

Wegen der eingehend beschriebenen Versuchsanordnung verweisen wir auf das Original. Für die Messung kleiner Kapazitäten wurde die Methode von Scott, Vergleich mit einem Kondensator, für diejenigen großer Kapazitäten die von Wien, Vergleich mit einer Selbstinduktion, benutzt. Die Meßresultate faßt Vf. folgendermaßen

zusammen: „Die Theorie ließ sich vor allem in bezug auf die Änderung der Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl des Wechselstroms mit der Änderung der Konzz. bestätigen an Hg-Elektroden in den Lsgg. von n H_2SO_4 + ges. Hg_2SO_4, n KCNS + 0,01 n HgCNS, n KJ + 0,01 n HgJ_2 und n K_2S + 0,01 n HgS, auch jenseits des Maximums der Oberflächenspannung, wo die Meyersche Erweiterung der Warburgschen Theorie (verschiedenes Kondensationsvermögen der Metalle gegenüber ihren Ionen und Amalgambildung jenseits des Maximums) ein anderes Verhalten verlangt. Die Übereinstimmung des wenigstens angenähert bestimmten Wertes der Kapazität pro qcm zu 6—7 Mikrofarad mit dem von Schönherr an unbeladenem Pt gefundenen ist als eine weitere Bestätigung der Theorie anzusehen. Dieser Wert liefert einen neuen Widerspruch gegen die jetzige Form der Lippmann-Helmholtzschen Theorie der Elektrokapillarität, da sich nach ihr aus der Elektrokapillarkurve ein Wert von ca. 28 M.F. berechnet. Dieser Widerspruch ist jedoch ebensowenig wie die Diskrepanzen der Elektrokapillaritätstheorie mit der Theorie der Konzketten in den Lsgg. der komplexen Hg-Salze aus einer eventuellen Ungültigkeit der Theorie der elektrischen Doppelschichten zu erklären, da diese sich auch in den genannten Lsgg. durchgehend bestätigen ließ.“

Vf. erweitert die Theorie unter Berücksichtigung der Diss. des gelösten Salzes unter der Annahme, daß die Gschw. von Ionenrkk., wenn auch sehr groß, so doch endlich ist, kommensurabel mit der Schwingungsdauer der Wechselströme. „Unter Berücksichtigung von Doppelschichtbildung, Diffusion und endlicher Diss-gschw. läßt sich ganz allgemein über das Verhalten der Polarisationskapazität folgendes sagen: a) Bei geringer Ionenkonz. eines völlig diss. Elektrolyten resp. bei geringer Gesamtkonz. eines wenig diss. wird die Polarisationskapazität nur durch die von der Schwingungsdauer unabhängige Doppelschichtenkapazität dargestellt. Die Phasenverschiebung ist gleich Null, oder wenigstens klein. Ganz unabhängig von Konz. und Diss. gilt beides für schnelle Schwingungen. — b) Bei mäßiger Konz. und völliger Diss., angenähert auch bei geringer Diss. wird die Kapazität wesentlich nur durch die Diffusion bedingt. Hier gilt die Warburgsche Theorie für sogen. umkehrbare Elektroden mit ihren Gesetzen. Die Kapazität ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl und die Phasenverschiebung ist gleich $\frac{\pi}{4}$. — c) Bei hoher Konz. eines wenig diss. Elektrolyten wirkt nur noch der Einfluß der endlichen Diss-gschw. In diesem Gebiete

ist die Phasenverschiebung $\frac{\pi}{2}$ und die Kapazität umgekehrt proportional der Schwingungszahl. — Zwischen diesen drei Grenzfällen gibt es sämtliche Übergänge. Dasselbe gilt für die Gase in Pt- und Pd-Elektroden. — a und b sind die oben behandelten Fälle, das Übergangsgebiet zwischen b und c wurde experimentell an Hg-Elektroden in den Lsgg. von KCNS und KJ mit Zusatz der entsprechenden komplexen Quecksilber-Hg-Salze gefunden. Die Resultate der Messungen von Wien an den mit Pd-Schwarz überzogenen und mit H_2 beladenen Pd-Elektroden stellen sich als Fall c dar."

A. Bartorelli veröffentlicht eine Arbeit über das Verhalten von Voltametern mit Platinelektroden[1]. Die funktionale Beziehung der EMK mit der Stromstärke, $E = f(J)$, kann man, wie Vf. früher beschrieben, in die Funktionen $\varepsilon = \varphi(J)$ und $w = \psi(J)$ zerlegen, worin ε die Polarisation und w der Wid. ist.

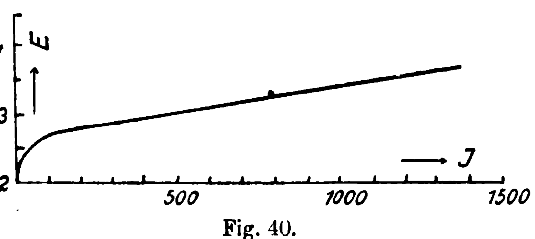


Fig. 40.

Fig. 40 zeigt eine Kurve, die an H_2SO_4 aufgenommen worden ist; die Zahlen der Abszisse bedeuten $^{10}/_{1000}$ Amp. Der erste Teil der Kurve bis zu etwa $^1/_{100}$ Amp. pro qcm gehorcht der Formel $E = \frac{J}{a + bJ}$, der andere Abschnitt der Kurve von 0,2—0,35 Amp. pro qcm gehorcht der Formel $E = p + qJ$; a, b, p und q sind positive Konstt. Die beiden Abschnitte sind durch einen kleinen Ast verbunden, dessen Gesetz wegen der Kürze desselben nicht bestimmbar war. Man erhält nun die beiden Formeln

$$\varepsilon = \frac{bJ^2}{(a + bJ)^2} \qquad w = \frac{a}{(a + bJ)^2}.$$

Die erste Gleichung gibt die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte und ist das bekannte Gesetz von Poggendorff und von Crova, welches nur aussagt, daß die Polarisation mit der Stromintensität zunimmt. Die Polarisation erreicht ein Maximum, und zwar zeigen Messungen an 0,01, 0,05, 0,1 und 0,15 n konz. Lsgg., daß die Polarisation das Maximum bei einer Stromdichte an den Elektroden von resp. 0,05, 0,062, 0,075 und 0,1 Amp. pro qcm erreicht.

1) Physik. Z. 4. 350—352.

Die maximale Größe der Polarisation wechselt zwischen 2,7 und 2,9 Volt bei den äußersten Konzz. Ferner zeigen die Formeln, daß der Wid. *w* beim Steigen der Stromintensität bis zu einem Minimum abnimmt. In den gemessenen Fällen betrug die Abnahme des Wid. zwischen genannten Stromgrenzen von 12 bis 0,67 Ohm. Diese Erscheinung sieht derjenigen bei Al-Elektroden sehr ähnlich und ist also infolgedessen wahrscheinlich auf einen Übergangswid. zurückzuführen.

Zwischenelektroden und Metalldiaphragmen. — Eine Reihe von Beobachtungen an bipolaren Elektroden sind in mehreren Arbeiten von A. Brochet und C. L. Barillet[1] mitgeteilt worden. Bipolare Elektroden nennen Vf. solche Metallplatten, die zwischen den Elektroden einer elektrolytischen Zelle isoliert aufgestellt sind. Füllen diese Elektroden den Zellenquerschnitt vollständig aus und teilen so die Zelle in zwei Teile, so wirken sie als richtige Zwischenelektroden und erhöhen die zur Elektrolyse nötige EMK um die Zers-spannung des Elektrolyten. Schließen sie dagegen den Querschnitt nicht vollständig ab, so geht ein Teil der Stromlinien an den Elektroden vorbei, und nur durch die Mitte der Elektroden treten Stromlinien hindurch, so daß auch nur in der Mitte elektrolytische Vorgänge stattfinden. Vff. beschreiben eine Anzahl von Versuchen, die das Verhalten solcher Zwischenelektroden je nach ihrer Stellung zwischen den Elektroden, oder je nach dem Verhältnis zwischen ihrer Oberfläche und dem Querschnitt derselben beschreiben. Zum Schluß besprechen Vff. die Verwendbarkeit solcher Elektroden als Diaphramen.

Veranlaßt durch diese Veröffentlichung beschreibt H. Danneel in einer Veröffentlichung Zweipolige Elektroden und Metalldiaphragmen[2] zunächst eine Anzahl von Versuchen, die auf die Erklärung für das Verhalten von Metalldiaphragmen hinführen. Legt man einen Pt-Draht der Länge nach zwischen zwei Elektroden in H_2SO_4 und schickt Strom durch die Lsg., so kann man an der Gasentwicklung an den Enden des Drahtes erkennen, ob er Stromlinien annimmt oder nicht. Noch besser läßt sich dies erkennen, wenn man ihn in der Mitte durchschneidet und die beiden inneren Enden mit einem Galvanometer verbindet. Der Pt-Draht nimmt nur dann Stromlinien auf, wenn der Spannungsverlust auf dem Wege durch die Fl. von einem Ende des Drahtes zum andern größer ist als die Zers-spannung der H_2SO_4 + Spannungsverlust im Draht. Was für

1) Electrochimie **9**. 18 u. 21; C. r. **136**. 1062—1065; Bull. soc. chim. **29**. 73—83; Z. Elektroch. **9**. 251. 2) Z. Elektroch. **9**. 256—260.

diesen Draht gilt, gilt auch für alle isoliert zwischen den Elektroden in der Fl. stehenden Metallkörper. Sie können nur dann von Strom durchflossen werden, wenn die Arbeit, die der Strom auf seinem Wege durch die Fl. hindurch zu leisten hat, größer ist als die Arbeit, die er auf dem Wege durch das Metall leistet. Mit anderen Worten, es kann nur dann das Metall sich als Zwischenelektrode einschalten, wenn der Spannungsverlust auf dem Wege durch die Fl. größer ist als die freie Energie irgend eines in dem Elektrolyten möglichen Vorganges. Man kann also poröse Kohle, wie auch poröse Körper von solchen Metallen, die in dem Elektrolyten nicht aufgelöst werden, als Diaphragmen benutzen. Vf. zeigt dies an einigen Beispielen. So kann man $ZnSO_4$ zwischen Zn-Elektroden in einem Gefäß elektrolysieren, welches vollkommen aus Blei besteht, und außerdem noch ein oder mehrere cm dicke Diaphragmen aus Bleischnitzeln enthält. Weder die Zellenwände noch das Diaphragmenmaterial lassen Strom hindurch, denn es würde dann sofort ein kurz geschlossenes Element $Zn—PbO_2$ entstehen. Mit dieser Auffassung lassen sich sämtliche Versuche von Brochet und Barillet erklären.

Veranlaßt durch vorstehende Arbeit beschreibt A. Brochet in einer Arbeit Über Metalldiaphragmen[1] noch eine Reihe von Versuchen, die die Richtigkeit dieser Auffassung von Danneel bestätigen.

In einer Veröffentlichung (Experiment mit Metalldiaphragmen[2]) behandelt Wilder D. Bancroft das gleiche Thema wie Brochet und Danneel (s. die vorigen Reff.). Die letztere Arbeit konnte ihm noch nicht bekannt sein, da sie wenige Tage vorher erschien. Vf. beschreibt, wie Danneel, den Versuch, daß zwei zwischen zwei Kupferelektroden eingetauchte, miteinander verbundene Platinplatten nur dann Strom aufnehmen, wenn das Potential zwischen ihnen die Zers-spannung übersteigt.

Eugene A. Byrnes sucht in einem Vortrage über Metalldiaphragmen[3] das Nichtleiten von Diaphragmen aus metallisch leitendem Material auf die feine Verteilung zurückzuführen. Bekanntlich leitet aber feines Pulver von Metallen, PbO_2 u. dgl. Die Erklärung des Ref. (S. 385/6) dürfte hier das richtigere treffen.

In einer Veröffentlichung, Einige Erscheinungen, die mit dem Lauf der Stromlinien in Elektrolyten zusammenhängen[4], behandelt A. H. Sirks die Zwischenelektroden und gibt

1) Ecl. el. 35. 139—144; Z. Elektroch. 9. 439.
2) Trans. Amer. Electroch. Soc. 3. 133—136.
3) Electroch. Ind. 1. 490; Trans. Amer. Electroch. Soc. 4. 135.
4) Versl. K. Ak. van Wet. 1902/03. 543—549; Beibl. Ann. Phys. 27. 871.

einige Beobachtungen, die sich ohne weiteres aus der Theorie des Ref. (S. 385/6) erklären lassen. Eine Metallplatte steht, die Fl. nicht ganz abschließend, zwischen zwei Elektroden in $CuSO_4$. Kupferabsch. findet nicht auf der ganzen Platte statt, sondern die Nähe der Ränder und auch die Nähe von Löchern bleibt frei.

Reststrom. — Wie unsere Leser sich erinnern werden, hat Salomon[1] eine von Nernst angegebene Formel über den sogenannten Reststrom ohne Erfolg zu bestätigen versucht. Wenn man durch eine Zelle Ag | $AgNO_3$ | Ag Strom schickt, so polarisiert sie sich, indem die Konz. des $AgNO_3$ bei den Elektroden versch. wird, wodurch sich eine Konz-kette ausbildet. Die Konz-verschiedenheiten suchen sich durch Diffusion auszugleichen, und um die Polarisation aufrecht zu erhalten, muß ebensoviel Salz durch den „Reststrom" von einer nach der anderen Elektrode transportiert werden, wie durch die Diffusion in umgekehrter Richtung wandert. Mit Hilfe der Nernstschen Formel für Konz-ketten kann man aus der angewandten Polarisationsspannung den Konz-unterschied berechnen; aus der Fickschen Diffusionsgleichung die durch Diffusion forttransportierte Menge. Die Vereinigung beider Formeln ergibt die Gleichung:

$$J = URTF\frac{q}{L}\cdot c_0\left\{\frac{e^{\frac{FE}{RT}}-1}{e^{\frac{FE}{RT}}+1}\right\}.$$

Hierin ist J die Reststromstärke, q und L sind Querschnitt und Länge des Diffusionszylinders; c_0 ist die mittlere Konz., R ist die Gaskonst., T die absolute Temp., E die angewandte EMK, e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, F die Faradaysche Konst., U die absolute Wanderungsgschw. des Silberions. Die von Salomon gefundenen Werte waren etwa 15mal zu groß. Das Problem ist im Berichtsjahre in einer Arbeit Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem von F. G. Cottrell[2] wieder aufgenommen. Es gelang dem Vf., die Nernstsche Formel zu bestätigen. Vf. leitet zunächst die Formel noch einmal ab, bespricht die Beziehung zwischen der EMK und der Konz., und die Beziehung zwischen Diffusion und Konz. Der Reststrom muß, wenn man die polarisierende Spannung von 0 aus langsam erhöht, mit wachsender Spannung zuerst schnell, dann langsam steigen und einem Grenzwert asymptotisch zustreben. Von einer

1) Z. physik. Chem. **24**. 55, **25**. 366; Jahrb. **4**. 80.
2) Z. phys. Chem. **42**. 385—431.

gewissen Spannung ab, die sich aus der Formel ergibt, muß der Reststrom unabhängig von der EMK sein und konst. bleiben, bis die EMK bis zur Zers-spannung des Elektrolyten gesteigert ist. Diese Form der Reststromkurve ist bereits von Salomon und auch von Danneel ausgerechnet worden, von letzterem für den durch diffundierende Gase aufrecht erhaltenen Reststrom bestätigt worden. Das Konz-gefälle zwischen den Elektroden ist zuerst nicht linear und wird es theoretisch erst nach unendlich langer Zeit. Der Reststrom ist also zuerst sehr groß und nimmt mit wachsender Zeit t ab. Vf. leitet für die Funktion zwischen Zeit und Reststrom die Formel $J \cdot \sqrt{t} =$ konst. ab und bestätigt dieselbe mit einem Rohr, dessen Enden mit amalgamierten Zinkelektroden geschlossen waren und das als Elektrolyt $ZnSO_4 + K_2SO_4$ enthielt. Vf. fand z. B. in einem Versuch für die Konstt. Werte, die während der Zeit von 0—3844 Minuten zwischen 25,6 und 29,6 schwankten, also die Formel $J \cdot \sqrt{t} =$ Konst gut bestätigten. Vf. behandelt nun rechnerisch und experimentell die Störungen, die sich gegen die Messung der Funktion ‚Reststrom-Spannung‘ geltend machen. Eine Störung verursacht der gelöste O_2, der seinerseits ebenfalls einen Reststrom aufrecht erhält, welcher sich dem anderen Reststrom überlagert. Die zweite Störung beruht auf der elektrolytischen Kapazität der Elektroden. Um letztere zu verringern, benutzt Vf. sehr dünne Pt-Elektroden, deren Herst. genauer beschrieben sei, weil sie sich auch für andere Messungen sehr brauchbar erwiesen haben. Ein Glasstab wurde mit feinstem Schmirgelpapier matt geschliffen und dann an dem einen Ende mit Platin-Porzellanfarbe bestrichen und vorsichtig über dem Bunsenbrenner erhitzt, bis ein fester, zusammenhängender Überzug von metallischem Pt erzielt war. Der so behandelte Glasstreifen wurde dann der Entladung einer Pt-Kathode in einem Vakuumrohr ausgesetzt, bis er mit einer Metallschicht von gewünschter Dicke überzogen war. Selbst bei einer Schicht, die grade noch durchsichtig ist, braucht der Wid. der Elektroden nicht mehr als 50—100 Ohm zu betragen. Die Elektroden wurden so eingesetzt, daß nur das elektrisch niedergeschlagene Pt den Elektrolyten berührt. Das eine Ende des Glasstreifens erhält eine dickere Metallschicht zum Aufsetzen einer Klemmschraube. — Der Sauerstoff wurde durch Rühren des Elektrolyten während gleichzeitigen Stromdurchganges entfernt. Eine weitere Störung bildet noch das langsame Hineindiffundieren der Elektrolysenprodukte in die Elektroden, was sich besonders bei Amalgamelektroden bemerkbar macht. Benutzt man z. B. als Elektrode Hg in $ZnSO_4$, so beruht die Polarisation an der Kathode hauptsächlich auf der Bildung eines Zn-Amal-

gams an der Oberfläche. Das Amalgam wandert ins Innere des Hg, und um die Polarisation, d. h. die ihr entsprechende Konz. des Zn im Hg aufrecht zu erhalten, muß fortwährend ein Reststrom fließen. Die Beobachtung dieses Reststroms verspricht, sich zu einer Methode zur Bestimmung der Diffusion von Zn in Hg ausarbeiten zu lassen. Darüber soll eine spätere Arbeit Genaueres bringen. Sehr gut eignen sich für Reststrommessungen Kombinationen, in welchen unten im Diffusionszylinder eine mit Hg_2SO_4 bedeckte Hg-Elektrode, oben ein Pt-Blech sich befindet. Die Lsg. ist H_2SO_4 mit Hg_2SO_4 gesättigt. In diesem Falle ist, da die untere Elektrode unpolarisierbar ist, die Konz. der Hg-Ionen an der unteren Elektrode konst. Die Gleichung muß danach etwas modifiziert werden. Auch hiermit ließ sich das obige Gesetz $J \cdot \sqrt{k} =$ Konst. bestätigen, und ferner bestätigte sich die Forderung der Theorie, daß oberhalb einer gewissen Spannung der Reststrom unabhängig ist von der Polarisations-EMK. Die Arbeit ist nicht abgeschlossen, sondern soll später weiter verfolgt werden; sie zeigt aber, daß die Versuche nicht nur die Theorie stützen, sondern daß die Methode wahrscheinlich so genau ausgearbeitet werden kann, daß man Diffusionskonstt. auf diese Weise wird messen können. Um dies zu zeigen, führt Vf. eine Methode zur Messung der Wanderungsgschw. gewisser Ionen in einem großen Überschuß anderer Elektrolyte als Beispiel an. Auch ermöglicht eine Abänderung der Methode festzustellen, welche Wertigkeit die Ionen haben, auch wenn sie im reinen Lsg-mittel unbeständig sind.

Es sei übrigens darauf aufmerksam gemacht, daß schon vor Jahren Warburg in einer Arbeit über elektrische Leitung und Konvexion in schwach leitenden verdünnten Lösungen[1] die Grundzüge der Theorie des Reststroms auf Grund der Diss-theorie angegeben hat.

Eine vollkommene Bestätigung der Reststromtheorie von Nernst ist Ugo Grassi[2] in einer Untersuchung Zur Theorie des Reststromes gelungen. Salomon fand an Lsgg. von $AgNO_3 + KNO_3$ damals den Reststrom sehr viel größer, als er sich aus der Theorie berechnet, und zwar, wie der Vf. findet, deshalb, weil sich kein konst. bleibendes und lineares Konz-gefälle bilden konnte, da Salomon die Elektroden stets vertikal stellte. Vf. wiederholte den Versuch mit horizontal stehenden Elektroden und fand den Reststrom nur noch etwa sechsmal zu groß. Um die durch die Schwere hervor-

1) Wied. Ann. 54. 396—433.

2) Z. physik. Chem. 44. 460—466; Gaz. chim. 33. 291—296.

gerufene Konvektion nun ganz auszuschließen, ohne die elektrischen Erscheinungen zu stören, benutzte Vf. statt der wäss. $AgNO_3$-Lsg. eine Lsg. in Agar-Agar. Jetzt fand er den Reststrom bei 0,184 Volt zu $140 \cdot 10^{-6}$ Amp., während er sich nach der Formel S. 386 zu $142,5 \cdot 10^{-6}$ berechnet, also vollkommen übereinstimmend. Bei weiteren Versuchen wurde die Kathode oben angebracht und das Herabfallen von Silberflitterchen durch reines Filtrierpapier verhindert.

E = 0,97[1], Reststrom berechnet 12,8, beobachtet 12,15,
= 0,184, „ „ 15,9, „ 15,5.

Die Ansicht, die Cottrell geäußert hat, daß Salomon das Konstwerden des Reststromes nicht abgewartet habe, trifft nicht das Richtige, sondern die Ursache von Salomons Fehlversuchen liegt darin, daß das Konz-gefälle nicht linear war. Aus den Versuchen des Vf. ergibt sich als wichtiges Nebenresultat, daß Agar-Agar die elektrolytische Diffusion nicht merklich stört. Das Gesetz von Coltrell $i\sqrt{t}$ = konst. (vgl. S. 387) konnte Vf. nicht bestätigen.

S. L. Bigelow[2] setzte seine im Vorjahre[3] begonnenen Versuche über den Einfluß gelöster Gase auf die Leitfähigkeit für Gleichstrom fort. Er mißt den Reststrom, der durch $^1/_{200000}$ n H_2SO_4 geht, wenn die Säure mit den Gasen O, H, N oder CO_2 gesättigt ist. Er wartet bei diesen Versuchen nicht das Konst-werden des Reststromes ab, sondern mißt den Strom kurz nach Stromschluß. Wie aus der Theorie von Danneel[4] vorauszusehen ist, ist der Reststrom nur dann ziemlich groß, wenn O und H in der Fl. gelöst sind, während N und CO_2 bei kleinen Spannungen fast keinen Einfluß haben. Bei sonst gleichen Bedingungen verhalten sich die durch CO_2, N_2, Luft, H_2 oder O_2 aufrecht erhaltenen Restströme wie $> 1:7:19:52:63$. Daß der Reststrom mit O_2 größer ist als mit H_2, liegt an der größeren Lsl. des ersteren. Der Reststrom in Wasser ist von gleicher Größenordnung, wie in verd. H_2SO_4, aber etwas kleiner, so daß die Elektrolyte Einfluß auf ihn haben. Der Reststrom ist gleich nach Stromschluß größer bei niederer Temp., der nach einiger Zeit gemessene (er nimmt mit der Zeit bis zu einem konst. Wert ab) aber größer bei höherer Temp. Die Leitf. ist nicht proportional der Menge der gelösten Gase, woraus Vf. schließt, daß die einfache Depolarisationstheorie von Danneel die Erscheinung nicht zu erklären vermag, sondern man müsse annehmen, daß neben

1) Soll wahrscheinlich 0,097 heißen. 2) J. Physic. Chem. 7. 327—347.
3) J. Physic. Chem. 6. 603; Jahrb. 9. 322.
4) Z. Elektroch. 4. 211 u. 227; Jahrb. 4. 80.

dem Reststrom, erzeugt durch die Diffusion und Depolarisation, noch ein zweiter Strom existiert, den geladene Gasmoleküle von einer Elektrode zur anderen transportieren. Nach Ansicht des Ref. ist es wohl ganz zweifellos, daß ein solcher kataphoretischer Elektrizitätstransport nebenher stattfindet. Er glaubt aber nicht, daß derselbe so groß ist, daß er die von ihm gefundene Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zu erklären vermag.

In seiner vorjährigen Arbeit hat Bigelow die Depolarisationstheorie des Reststromes durch die Anwendung der Thomsonschen Korpuskulartheorie[1] zu ersetzen versucht. Gegen diesen Versuch wendet sich W. R. Whitney in einer Veröffentlichung Elektrolyse des Wassers[2]. Whitney gibt die bekannte Erklärung, daß die Polarisation von Pt-Elektroden in H_2SO_4 nichts anderes sei, als eine Beladung der Elektroden bis zu einer der polarisierenden Spannung entsprechenden Konz. mit Gas, und die Depolarisation, also der Reststrom, durch Diffundieren dieses Gases in die Fl. und Wiedervereinigung an den Elektroden verursacht wird. Vf. zeigt, daß die Beobachtungen von Bigelow vollkommen durch diese Auffassung erklärt werden.

J. M. Bell will in einer Arbeit: Eisensalze in Voltameterlösungen[3] den Widerspruch zwischen der Beobachtung von Elbs[4] aufklären, daß die Gasausbeute in einem H_2SO_4-Voltameter durch Anwesenheit von Fe-Salzen stark herabgedrückt wird, und der von Schwab und Baum (s. techn. Teil), daß Anwesenheit von Fe den Nutzeffekt der Cu-Raffination nicht beeinflußt. Durch Versuche bestätigt er beide Beobachtungen. Es war aber diese Bestätigung nicht nötig; der Unterschied zwischen den beiden Fällen ergibt sich ohne weiteres aus den versch. Potentialen an den Elektroden. Das Potential, bei dem die Vorgänge im Cu-Voltameter stattfinden, ist so niedrig, daß eine wesentliche Gleichgewichtsverschiebung zwischen den Konzz. des Ferro- und Ferrisalzes nicht erzielt werden kann, während die Elektrodenpotentiale bei der H_2SO_4-Elektrolyse zur Herstellung einer starken Ferrilsg. an der Anode und Ferrolsg. an der Kathode genügen, die durch Diffusion den Stromverlust (Reststrom) erzeugen.

Zersetzungsspannungen. — Einen referierenden Artikel über Elektrodenspannungen und Elektrodenpotentiale[5], in welchem er an Figuren die Begriffe der Zers-spannung und des Potentials

1) Jahrb. 9. 322.
2) J. Physic. Chem. 7. 190—193.
3) Ib. 7. 652—655.
4) Jahrb. 7. 265, 321.
5) Electroch. Ind. 1. 373—375.

und ihre Beziehung zu der Stromstärke bei einer Reihe von Fällen auseinandersetzt, veröffentlicht Woolsey Mc. A. Johnson. Er zeigt, wie sich die Stromspannungskurven beim Akk., bei der Reduktion von SO_2 und bei derjenigen versch. Kupferoxyde verhält und daß bei der reversiblen Cu-Raffination die Kurve eine gerade, bei der irreversiblen Ni-Raffination dagegen gekrümmt ist.

Sehr interessante, weil z. T. unerwartete Resultate über den Anodenvorgang bei der HCl-Elektrolyse erhielten R. Luther und F. J. Brislee in einer Arbeit Zur Kenntnis des Verhaltens „unangreifbarer“ Anoden insbesondere bei der Elektrolyse von Salzsäure[1]. Die von Müller beobachteten anodischen Zers-kurven des Cl steigen von der Abscheidungsspannung des Cl ab, nähern sich einem Grenzwert, bleiben auf diesem Konst. und steigen erst wieder, wenn ein zweiter Vorgang eintritt (Kurve B in Fig. 41). Die Stromstärke während der Konst., die im folgenden i_c genannt sei, ist eine von der Rührgschw. des Elektrolyten, d. h. der der Elektrode naheliegenden unbeweglichen Schicht, deren Dicke Δ nur mit der Rührgschw. variiert, und von der Konz. der Chlorionen abhängige Größe, und zwar ist sie dem Quadrat der Chlorionen proportional. Vf. schließen daraus, daß der erste Zers-punkt der Entladung von Cl''_2-Ionen entspricht, die mit den in größerer Menge vorhandenen Cl'-Ionen im Gleichgewicht stehen: $2\,Cl' \rightleftarrows Cl_2''$. Die durch den Strom verbrauchten Cl_2''-Ionen werden entweder durch Diffusion oder chemisch aus den Cl'-Ionen nachgeliefert. Die Gschw. der Diffusion läßt sich berechnen, wenn man den Diffusionskoeffizienten des Cl' kennt, die Gschw. der Nachlieferung ergibt sich, wenn man die Geschw-konst. der Rk. kennt, die Fortdiffusion des entstandenen Cl_2 kann man ebenfalls formal ausdrücken, so daß man eine Formel für den Strom i_c aufstellen kann, in welcher Oberfläche der Elektrode, Schichtendicke, Cl'-Konz. und Diffusionskoeffizient des Cl_2''-Ions (alle meßbar), ferner die Gschw-konst. der Rk. $2\,Cl' \rightleftarrows Cl_2''$ auftreten. Die Gleichung wurde nicht geprüft, aber die Proportionalität zwischen i_c und dem Quadrat der Cl'-Konz., die von ihr gefordert wird, wurde bestätigt. Folgende Tabelle (S. 392) zeigt dies an einer 0,7 qcm großen Platinblechanode. Konstanz von $\frac{i_c}{[Cl]^2}$ ergab sich auch, wenn die Schichtdicke Δ künstlich vergrößert wurde, indem Pergamentpapier in mehreren Lagen auf die Elektrode gelegt wurde. Eine weitere Prüfung der Gleichung mißlang aber, weil die Vorgeschichte der

1) Z. physik. Chem. 45. 217—234.

Lösung enthält pro Liter Salz	Chlorionen	$i_c \cdot 10^{-4}$	$\frac{i_c}{[Cl']^2}$
0,08 HCl	ca. 0,08	1,4	$2,2 \cdot 10^{-2}$
0,10 „	0,1	2,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$
0,15 „	0,15	4,4	$2,0 \cdot 10^{-2}$
0,20 „	0,2	8,2	$2,0 \cdot 10^{-2}$
0,25 „	0,25	13,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$
0,1 HCl + 0,1 H_2SO_4	0,10	2,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$
0,1 HCl + 0,9 H_2SO_4	0,10	2,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$
0,05 HCl + 0,05 KCl	0,10	2,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$
0,10 HCl + 0,05 KCl	0,15	4,5	$2,0 \cdot 10^{-2}$
0,10 HCl + 0,10 KCl	0,20	8,3	$2,1 \cdot 10^{-2}$

Elektroden nicht ohne Einfluß ist, worüber die folgenden Versuche handeln.

Nimmt man in HCl mit einer Pt-Anode die Zers-kurve auf, so zeigt diese die Gestalt A, B, C (Fig. 41). Wenn man in Punkt C die Primärspannung ohne Stromunterbrechung erniedrigt, so sinkt nicht das Anodenpotential bei konst. Stromstärke, sondern die Stromstärke bei praktisch konst. Potential. Erst wenn die Stromstärke fast auf 0 ist, sinkt auch das Anodenpotential. Die Kurve bei abnehmender Primärspannung hat also die Form CDA'. Erhöht man nun wieder die Spannung, so erhält man nicht die frühere Kure A B C, sondern die Kurve A'FE, die den gewöhnlichen Zers-spannungskurven gleicht. Es ist also die Elektrode in einen anderen Zustand übergegangen, den Vff. den „passiven Zustand" nennen. Die Passivierung ist durch eine Oberflächenänderung der Elektrode, nicht durch eine Änderung der Lsg. hervorgerufen, da eine neue Elektrode in derselben Lsg. zuerst auch wieder die Kurve ABC gibt. Unterbricht man den Strom aber, oder geht mit der Primärspannung unter 1,60 Volt herab, so erhält man bei einer erneuten Potentialsteigerung wieder das erste Bild ABC, d. h. die Passivierung verschwindet bei Stromunterbrechung und bei einem Potential von 1,60 Volt oder darunter. Daß die Passivierung

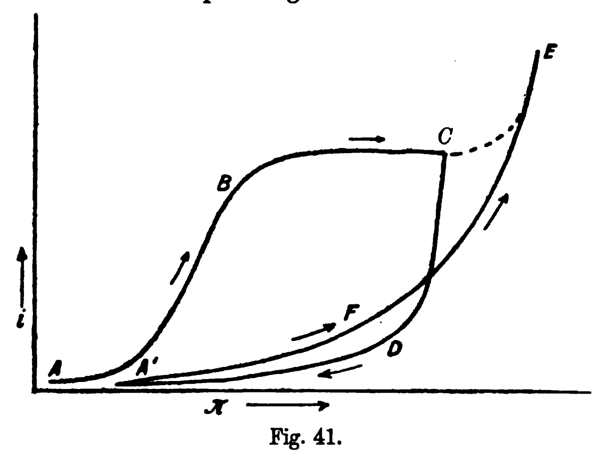


Fig. 41.

ursächlich mit dem horizontalen Teil BC zusammenhängt, geht daraus hervor, daß sie ausbleibt, wenn man nicht über B hinausgeht, aber sofort eintritt, wenn man auch nur wenig über B hinausgelangt ist. Die Elektrode hat also drei Zustände: Pt_α ist der gewöhnliche aktive Zustand, Pt_β ist der Zustand, den die Elektrode hat, während man sich auf dem Kurventeile BC befindet, und Pt_γ ist der passive Zustand. Die Passivierung beginnt bei 1,9 Volt und verschwindet bei 1,6 Volt. An die Anwesenheit von Cl-Ion ist sie nicht gebunden, denn man kann auch in H_2SO_4 den passiven Zustand hervorrufen, welcher bleibt, wenn man Cl'-Ion hinzusetzt.

Pt_γ ist nicht nur passiv gegenüber der Rk. $2Cl' + 2\oplus = Cl_2$, sondern auch gegenüber der umgekehrten $Cl_2 - 2\oplus = 2Cl'$. Die EMK einer gewöhnlichen Pt-Elektrode in einer Cl_2-Lsg. liegt bei 1,66 Volt und stellt sich sehr schnell ein. Ist die Elektrode passiv und liegt ihre EMK zwischen 1,6 Volt und dem Chlorpotential, so steigt die EMK bei Stromunterbrechung nicht sofort auf 1,66, sondern sinkt zunächst auf 1,6 Volt, um danach rasch auf das Chlorpotential 1,66 zu steigen. Wenn man sich auf dem Kurventeil BC befindet und an irgend einer Stelle der Kurve den Elektrolyten verd. oder mehr HCl hinzusetzt, oder das Anodenpotential irgendwie verringert, so tritt ein Zwischenzustand ein, so daß es auch partielle

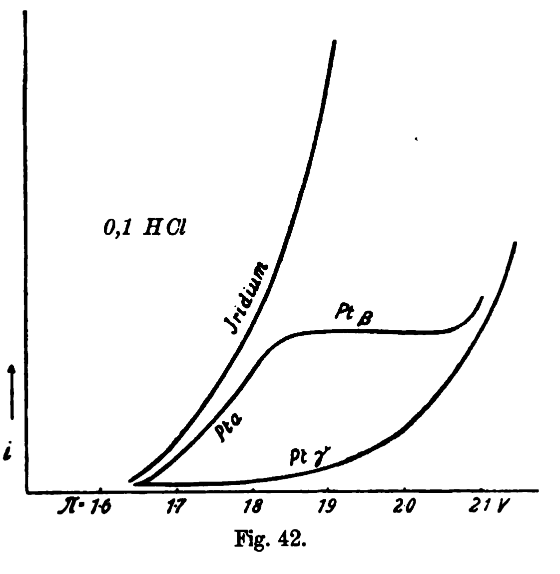


Fig. 42.

Passivierungszustände gibt. Bei Schwankungen der Primärspannung geht Pt_β allmählich in Pt_γ über. Diese eigentümliche Gestalt der Kurven ist eine besondere Eigenschaft des Pt. Fig. 42 zeigt, daß andere Elektroden sich anders verhalten. Kohle gibt dieselbe Kurve wie passives Pt, Ir dagegen gibt eine Kurve, die von 1,66 an steigt, ohne horizontal zu werden. Man muß daraus schließen, daß die Cl_2-Entw. sekundär erfolgt, und daß bei aktivem Pt, sowie bei Ir die Zwischenrk. so schnell erfolgt, daß an diesen Elektroden dauernd ein praktisch umkehrbares Gleichgewicht besteht. Für die sekundäre Natur des

Vorganges spricht auch der Umstand, daß derselbe sich durch Zusatz von HgC_2N_2 stark hemmen läßt; während ohne HgC_2N_2-Zusatz i_c in 0,1 Cl′ bei einer Elektrodengröße von ca. 0,7 qcm $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ Amp. beträgt, sinkt i_c bei Ggw. von 0,00016 Mol/Liter HgC_2N_2 auf $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp. Es scheint demnach, als wenn die Nachlieferungsgschw. der Cl_2-Ionen durch den Zustand der Elektrodenoberfläche beeinflußt wird. Über das Wesen der Passivierung kann man zurzeit noch nichts Näheres sagen. Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, daß man bei der Erklärung der Knickpunkte von Zers-spannungskurven vorsichtig sein muß, da es nicht unmöglich ist, daß die gefundenen Punkte irgend einer Oberflächenänderung der Elektroden zu verdanken sind. Es ist interessant, daß die charakteristischen Potentiale an Pt angenähert mit den Umwandlungspotentialen der drei oben beschriebenen Zustände der Pt-Oberfläche zusammenfallen. Folgendes Schema zeigt dies:

Lsg. von ca. 0,1 $\frac{H_2SO_4}{2}$ im Liter.

Geg. Tropf-elektrode	Geg. H_2-elektrode			
1,5	1,3	Ptα	Ptα	Glatte Elektrode mit O_2 überladen (Bose). O_2-Entw. an plat. Pt (Caspari). Bildung eines Oxydationsmittels (Graefenberg). Ideale $H_2O_2 \mid O_2$-Elektrode (Haber. Luther, Bornemann).
1,6	1,4			
1,7	1,5	Ptγ		
1,8	1,6			O_2-Entw. an glattem Pt (Caspari). O_3-Elektrode (Graefenberg, Luther, Inglis). Bildung von O_3 (Graefenberg) (?).
1,9	1,7		Ptβ	
2,0	1,8			

In einer Untersuchung (Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen [1]) fand C. Frenzel bei der Aufnahme von Zers-kurven von NH_3-Lsgg. unterhalb (d. h. bei einem negativeren Potential) des normalen OH-Knickes noch eine weitere Unregelmäßigkeit, die auf einen zweiten Vorgang schließen läßt. Da diese Unregelmäßigkeit sowohl in NH_3-Lsgg., wie auch in $Ba(OH)_2$- und NaOH-Lsgg. auftritt, muß sie eine Eigentümlichkeit der Hydroxyde sein. Die Kurven haben im allgemeinen folgende Form: Nach dem OH-Knick, der in n-alkalischer Lsg. bei etwa —0,85 für $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$ liegt, steigt die Stromstärke schnell, wird dann eine Zeitlang konst. oder sinkt sogar, je nach den Versuchsbedingungen, um von einem zweiten Punkt ab wieder stark zu steigen. Dieser zweite Punkt liegt stets in gleicher Entfernung von dem ersten Knickpunkt und ändert sich infolgedessen ebenso wie dieser mit der OH-Konz. Vf. diskutiert, welcher Vorgang diesem Knick zugrunde liegen kann. Wird die

1) Z. Elektroch. 9. 487—496.

Elektrode vorher ausgeglüht, so tritt die Erscheinung deutlich zutage; wird das Ausglühen jedoch unterlassen, so zeigt die Kurve die gewöhnliche Form. Vf. glaubt, daß der Knickpunkt auf Ozonbildung zurückzuführen ist. Nach Luther[1] ist das O_3-Potential um so negativer, je kleiner die O_2-Konz. oder je größer die H_2-Konz. in der Elektrode ist. Ist die Elektrode ausgeglüht, so rückt der Knickpunkt, der der Ozonbildung entspricht, dem OH-Knick näher. Ist die Elektrode dagegen durch vorhergehende Polarisation sauerstoffreich, so sind die beiden Knickpunkte sehr deutlich voneinander getrennt. In NH_3-Lsgg. ist die Erscheinung sehr viel weniger deutlich als in den Lsgg. starker Hydroxyde; das kommt daher, weil NH_3 die O_2-Elektroden depolarisiert. Gräfenberg[2] nimmt folgende Formel für die O_3-Bildung an:

$$O_3 + 3H_2O = 6OH' + 6\oplus.$$

Danach müßte sie mit einem Übergang von 6×96540 Coulombs verbunden sein. Nach den genauen Messungen von Luther und Inglis[3] ist die Rk. aber nur einwertig. Vf. diskutiert den Grund dieses Unterschiedes. — Bei sauren Lsgg. fällt die Erscheinung fort, die Kurven zeigen einen regelmäßigen Anstieg. Versuche, den Absolutwert des Ozonpotentials zu ermitteln, gelangen nicht.

Leopold Gräfenberg hat die im Vorjahre[4] im Auszug mitgeteilte Arbeit Beiträge zur Kenntnis des Ozons jetzt ausführlich veröffentlicht[5]. Unserem vorjährigen Berichte ist noch folgendes zuzufügen. Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die O_3-Bildung bei der Elektrolyse der HF. Die Resultate sind im wesentlichen im Jahrb. **9** wiedergegeben. Im zweiten Teil bestimmt Vf. das Oxydationspotential des Ozons auf chemischem und elektrolytischem Wege. Er bestimmte zunächst die Säuredichte, bei welcher PbO_2 Ozon entwickelt. Da das Potential des PbO_2 in seiner Abhängigkeit von der Säurekonz. bekannt ist, so kann man aus seinen Versuchen den Schluß ziehen, daß ein Mindestpotential von 1,735 Volt notwendig ist, um aus einer $10n\,H_2SO_4$ Ozon zu entw. Ferner wurden EMK-Messungen gemacht. Vgl. darüber voriges Jahrb. Das Potential, mit welchem ozonisierter Sauerstoff ein O_2-Atom abgibt, liegt danach bei 1,68 Volt. Vf. stellt nun die Theorie über Ozonbildung auf, wie sie an oben benanntem Orte gegeben ist. Danach wäre die Ozonelektrode als eine bezüglich der OH'-Ionen reversible Elektrode anzusehen. Die Theorie läßt voraus-

1) Z. Elektroch. 8. 645; Jahrb. **9**. 289.
2) Ib. **8**. 297.
3) Z. physik. Chem. **43**. 203.
4) Jahrb. **9**. 287.
5) Z. anorgan. Chem. **36**. 355—379.

sehen, daß eine Ozonsäure existiert. Die Existenz wurde nicht bewiesen, aber sehr wahrscheinlich gemacht.

Über eine Arbeit von R. Luther und Inglis über das elektromotorische Verhalten des Ozons[1] haben wir bereits im vorigen Jahrbuch berichtet.[2]

R. Kremann hat Messungen über den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung[3] angestellt. Zunächst wurde versucht die Mindestspannung zu bestimmen, bei welcher O_3 auftritt. Vf. konnte bei seiner Versuchsanordnung unter 2 Volt gegen die H_2-Elektrode O_3 nicht mehr nachweisen, er erhielt ein sicheres Auftreten einer meßbar kleinen Menge O_3 von etwa 0,01 % bei folgenden Potentialen:

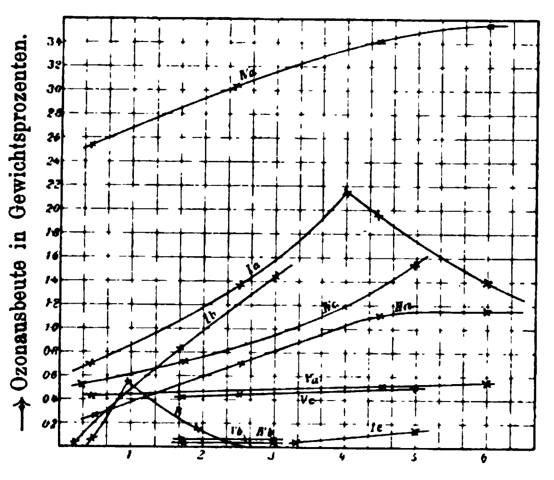
Säure	Anodenpotential während Stromdurchganges	Anodenpotential bei ausgeschaltetem Strom
H_2SO_4 (4 Mol. i. L.)	2,41 Volt	1,77 Volt
$H_2Cr_2O_7$ (3 „ „ „)	2,62 „	1,74 „
H_3PO_4 (3,3 „ „ „)	2,92 „	1,73 „

Ferner fand er, daß die Ozonausbeute nicht nur abhängig von der Stromdichte, sondern auch bei gleicher Stromdichte abhängig von der Elektrodenoberfläche ist. Bei großen Pt-Elektroden erhält man weniger O_3, was darauf zurückzuführen ist, daß das Pt katalytisch O_3 zers. Die weiteren Versuche ergaben, daß sämtliche Materialien O_3 zerstörend wirken, am wenigsten PbO_2. Die Versuche über die Abhängigkeit der Ozonbildung von der Konz. der Elektrolyten ergeben sich aus der Fig. 43. Wie man sieht, geben PbO_2-Spitzen im allgemeinen am meisten O_3. Bei Pt ist bei einer H_2SO_4-Konz. von ca. 4 Mol pro Liter ein Optimum der Ausbeute. Bei PbO_2-Spitzen ist das nicht der Fall. Bei wachsender Oberfläche der Anode verschwindet der Einfluß der Konz. der versch. Säuren mehr und mehr. Der günstigste Elektrolyt für sämtliche Elektrodenmaterialien ist H_2SO_4. Bei H_3PO_4 sind PbO_2-Elektroden, bei CrO_3 jedoch Pt-Elektroden günstiger. In KOH entsteht nur an Pt-Spitzen bei tiefen Tempp. Ozon in meßbarer Menge. Hier liegt ein Optimum bei ungefähr 1 n KOH.

G. Carrara und A. Bringhenti (Ionen des Wasserstoffsuperoxyds[4]) nahmen die Zers-spannungskurve von n-H_2SO_4 auf,

1) Z. physik. Chem. **43**. 203.
2) Jahrb. **9**. 289.
3) Z. anorgan. Chem. **36**. 403—411.
4) Gaz. chim. **33**. 362—368; Chem. Centr. **1904**. I, 246.

mit und ohne Zusatz von H_2O_2. An einer mit O_2 beladenen Anode ist in einer H_2O_2-haltigen Lsg. die Zers-spannung 0,26 Volt, in einer H_2O_2-freien Lsg. ist sie wie bekannt 1,08 Volt. Ist die mit O_2 beladene Elektrode Kathode, so geht bei 0,34 Volt Strom durch die Zelle. Enthält die Lsg. kein H_2O_2, so findet der Stromdurchgang erst bei 0,60 Volt statt. Die betreffenden Zahlen für H = 0 sind 1,47 und 1,68. Vff. glauben, daß die Zers-spannung 1,47 Volt der Entladung von HO_2'-Ionen entspricht. Vgl. folgendes Ref.



→ Säurekonzentration in Mol/Liter.

Ia) Schwefelsäure, Platinspitze.
Ib) Chromsäure, Platinspitze.
Ic) Phosphorsäure, Platinspitze.
IIa) Schwefelsäure, Platinblech 1 qcm.
IVa) Schwefelsäure, Bleisuperoxydspitze.
IVb) Chromsäure, Bleisuperoxydspitze.
IVc) Phosphorsäure, Bleisuperoxydspitze.
Va) Schwefelsäure, Bleisuperoxydplatte 1 qcm.
Vb) Chromsäure, Bleisuperoxydplatte 1 qcm.
Vc) Phosphorsäure, Bleisuperoxydplatte 1 qcm.

Fig. 43.

Eine wichtige Arbeit, Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds, veröffentlichte K. Bornemann[1]. Vf. gibt zunächst eine historische Einleitung, in der er sich bei der Vergleichung der Theorien von Schönbein und Traube derjenigen des letzteren anschließt. Da eine direkte Bildung von H_2O_2 nur an der Kathode stattfindet, wie von Richarz und Lonnes gefunden wurde, die aber das entsprechende Kathodenpotential nicht ermitteln konnten, macht Vf. kathodische Zers-spannungsmessungen. Die Knickpunktsversuche führten aber nicht zu dem gewünschten Ergebnis, weil die Knickpunkte sich verschieben, je länger man mit ihrer Messung nach der Einstellung der Spannung wartet. Außerdem hängt die Lage des Knickpunktes von der Vorbehandlung der Pt-Elektroden ab. Vf. elektrolysierte deshalb Lsgg. mit versch. Spannung und suchte auf diese Weise das Potential der H_2O_2-Bildung. Die Kathodenlsg. wurde dauernd von gasförmigem O_2 durchströmt, da ja die H_2O_2-Bildung auf der Reduktion gasförmigen O_2 durch entladenen H beruht. Die Versuche mit Pt-Blech

1) Z. anorg. Chem. 34. 1—42.

und Pt-Netz ergaben als Hauptresultat, daß die Bildung von H_2O_2, bei geeigneten Bedingungen sogar eine quantitative, vom Potential 0 bis — 0,77 nachgewiesen ist. Die Vorbehandlung des Pt, ob vorher polarisiert oder frisch ausgeglüht, ist für die Menge des gewonnenen H_2O_2 wesentlich. Geringere Ausbeuten, als dem Faradayschen Gesetz entspricht, sind vermutlich durch H_2O_2 Zers. verursacht, woraus zu schließen wäre, daß unter allen Umständen eine primär quantitative Bildung von H_2O_2 stattfindet. Dieses Resultat muß auch auf das Spannungsgebiet von — 0,77 bis — 1,08 ausgedehnt werden, weil die Kurven am blanken Pt zwischen — 0,7 und — 1,08 keine Unstätigkeit aufweisen. Natürlich kann man nicht beliebig hohe H_2O_2-Konzz. erreichen, da die Konz. von dem Gleichgewicht abhängt, welches zu dem betreffenden Potential gehört. Die höchst erreichbare H_2O_2-Konz. wird mit abnehmendem Potential immer kleiner, und ist beim Sauerstoffpotential selbst nicht mehr nachweisbar. Auf jeden Fall hat man Grund eine intermediär vollständige H_2O_2-Bildung in dem ganzen Potentialgebiet von 0 bis —1,08 anzunehmen. Eine H_2O_2-Bildung findet stets statt, wenn H_2 den neben O_2 (von einer Atmosphäre) und H_2O bestehenden Gleichgewichtsdruck überschritten hat. Da H_2O_2 durch Pt katalytisch zerstört wird (und zwar übt eine mit O_2 beladene Pt-Elektrode auf Bildung und noch mehr auf Zers. des H_2O_2 eine weit größere katalytische Wirkung aus, als eine sauerstofffreie Elektrode), so ist die Stromstärke um so größer, je schneller das H_2O_2 durch Katalyse wieder zersetzt wird. — Wenn die bei dem Sauerstoffpotential entstehende Menge H_2O_2 nachweisbar wäre, so müßte bei Ggw. von Pt in H_2O unter O_2 von Atmosphärendruck H_2O_2 auch ohne Elektrolyse gebildet werden. Vf. versuchte das, indem er sehr lange Zeit Pt mit H_2O, H_2SO_4 oder NaOH unter Sauerstoff liegen ließ, schüttelte und andererseits dieselben Lsgg. mit H_2O_2 versetzte und ebenso behandelte. Es zeigte sich, daß eine Rk. mit Titansäure in keinem Falle vorhanden war, daß also kein H_2O_2 gebildet war, sondern das vorhandene zerstört. Hingegen ergab sich mit Jodzinkstärke eine merkbare Rk. Ein ähnlicher Versuch wurde gemacht, indem statt des Sauerstoffs Knallgas über der Lsg. stand. Auch hier zeigte sich, daß die Gleichgewichtskonz. von H_2O_2 bei Knallgasatmosphäre unterhalb der meßbaren Werte liegt. Dagegen ließ sich die bisher immer vermutete intermediäre Bildung von H_2O_2 bei der Knallgaskatalyse tatsächlich bestätigen, sobald man für die Entfernung des entstandenen H_2O_2 aus der Nähe des Pt sorgte. Die oben erwähnte Rk. gegen ZnJ_2 läßt darauf hindeuten, daß irgend ein anderes Oxydationsmittel entstanden ist, dessen Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte.

In seinem theoretischen Teil behandelt Vf. zunächst die versch. Gleichgewichte zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Es herrschen folgende drei Rkk.

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; (1)$$
$$H_2O_2 \rightleftarrows H_2 + O_2 \;.\;.\;.\;.\;.\;.\; (2)$$
$$H_2O_2 \rightleftarrows H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \;.\;.\;.\;.\;.\; (3)$$

Der reversiblen Wasserbildung durch Rk. 1 entspricht das Potential — 1,08. Wasserstoff würde dieses Potential erzeugen, falls er unter einem Druck von 10^{-38} Atmosphären stände, und bei diesem Druck würde eine zwar unendlich langsame aber reversible Bildung von H_2O stattfinden. Der Gleichung 2 entspricht die Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{[H_2][O_2]}{[H_2O_2]} = k_2 \quad \text{oder} \quad [H_2][O_2] = k_2,$$

letztere für eine einmolare Lsg. von H_2O_2. Um für die letzte Gleichung Zahlen zu erhalten, müßte man für ein beliebiges Potential die zugehörige H_2O_2-Konz. bestimmen. Das war nun nicht möglich gewesen, aber annäherend dürfte das Potential der Caroschen Säure diesen Bedingungen entsprechen, welches Haber[1] zu — 1,4 Volt fand. Ein Potential von — 1,4 würde in 1n-Säure durch gasförmigen O_2 von 10^{+22} oder durch gasförmigen H_2 von 10^{-50} Atmosphären erzeugt werden. Daraus ergibt sich Gleichung

$$10^{-50} \cdot 10^{22} = k_2 = 10^{-28}.$$

Erniedrigt man den O_2-Druck auf eine Atmosphäre, so ist der dazu gehörige H_2-Druck 10^{-28} Atmosphären und bei diesem Druck erzeugt H_2 das Potential von ca. — 0,8. Für H_2O_2 gelten also die beiden charakteristischen Potentiale — 0,8 und — 1,4. Die beiden liegen symmetrisch zum Sauerstoffpotential (ca. — 1,1) und müssen zu dem Sauerstoffpotential symmetrisch bleiben, wenn dieses sich auch infolge anderen Druckes verschiebt. Vf. zeigt, daß die Symmetrie ihre Ursache in den Beziehungen

$$[H_2]^2[O_2] = k_1 \text{ (für } H_2O)$$

und

$$[H_2] \cdot [O_2] = k_2 \text{ (für } H_2O_2)$$

hat. Bezüglich der kathodischen Bildung des H_2O_2 ist also — 0,8 dasjenige Potential, bei dem in Ggw. von O_2 unter Amosphärendruck im günstigsten Falle eine einmolare H_2O_2-Lsg. entstehen kann; jedem tiefer liegenden Potential entspricht eine geringere H_2O_2-Konz., und zwar sinkt diese, da im Mol. H_2O_2 je zwei H-Äquivalente sind, für je 0,058 Volt um zwei Zehnerpotenzen. Da die Empfindlichkeits-

1) Z. Elektroch. 7. 1051.

grenzen der Rkk. auf H_2O_2 bei 10^{-5} bis 10^{-6} liegt, so könnte bei —0,95 Volt theoretisch noch eine nachweisbare H_2O_2-Menge entstehen. Beim Potential —1,08 beträgt die zugehörige H_2O_2-Konz. ca. 10^{-10}. Dies gilt für verd. Säuren, in alkalischer Lsg. verschieben sich die Zahlen um 0,7 Volt. Nach der Gleichung $k_2 = 10^{-28}$ müßte H_2O_2 auch anodisch bei einem Potential von 1,4 entstehen können, wenn die Lsg. unter H_2-Atmosphäre steht. Dies ist aber nicht der Fall, und Vf. sucht diese Nichtbildung durch Rk-gschw-Unterschiede zu erklären. Aus chemischen Beispielen (z. B. der großen Trägheit des gasförmigen O_2, der schwer reagiert, und vorher den Komplex $—O_2—$ bildet; Oxydationsrkk. aus H_2O_2, bei denen $—O_2—$ in 2O übergeht, sind träge, während die Reduktionsrkk., bei denen $—O_2—$ in O_2 übergeht, leicht erfolgen) ist zu schließen, daß der Übergang von O_2 in $—O_2—$ und umgekehrt einen geringen chemischen Wid. hat. Etwas größer ist der Wid. des Überganges von $—O_2—$ in O-Atome, welcher den Oxydationsrkk. von H_2O_2 vorangehen muß. Bei weitem am größten ist aber der Wid. der Rk. $O_2 = 2O$. Würde man einen Katalysator haben, der die Reihenfolge in bezug auf den Wid. der Rkk. ändert, so würde man H_2O_2 nicht mehr an der Kathode sondern an der Anode bekommen. Vf. behandelt nun die Rkk. des H_2O_2. Ein Körper, dessen Potential (in verd. saurer Lsg.) höher liegt als —0,8, wie z. B. HJ mit —0,5 Volt, kann durch ca. einmolares H_2O_2 nur oxydiert werden. Liegt das Potential des reagierenden Körpers tiefer als —1,4, wie z. B. —1,5 bei $KMnO_4$, so kann nur Reduktion durch H_2O_2 stattfinden. Körper mit einem Potential zwischen —0,8 und —1,4 können sowohl reduziert als auch oxydiert werden. Vf. gibt Beispiele dafür, z. B. erklärt sich, daß die Halogene, die ihr Potential nicht wesentlich mit dem Säuretiter ändern, z. B. J'-Ionen, durch H_2O_2 in saurer Lsg. nur zu J_2 oxydiert werden können, während in Alkalikarbonatlsgg. eine Reduktion von J_2 zu 2J' stattfindet. Vf. bespricht zum Schluß das Potential des H_2O_2 unter der Annahme von O_2''-Ionen. Danach wäre das Potential —0,8 der Absch. der O''-Ionen zuzuschreiben, die man bei geeigneter Versuchsanordnung mit Hilfe der Zers-Spannungsmessungen müßte ermitteln können.

Zu der vorstehenden Arbeit von Bornemann bemerkt F. Richarz in einer Notiz Historisches über die elektrolytische Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd[1], daß er bei der Verteidigung seiner Dissertation gegen Angriffe von Franke die anodische Ent-

1) Z. anorgan. Chem. 37. 75—79.

stehung von H_2O_2 in H_2SO_4 als auf einer Bildung und nachherigem Zerfall von $H_2S_2O_8$ zurückgeführt habe. Ebenso habe Vf. gewisse Beobachtungen über die H_2O_2-Entstehung an der Kathode zuerst beschrieben, nicht Traube, dem Bornemann die Priorität an beiden Beobachtungen zuschreibt.

Wie M. E. Heiberg[1] in einer Arbeit Über die Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen mitteilt, findet man bei der Aufnahme von Zers-kurven von $CuSO_4$ stets unterhalb der eigentlichen kathodischen Zers-spannung einen Anstieg der Kurve. Die Vfin. zeigt, daß Verunreinigungen des Cu oder der Säure diese Erscheinung nicht hervorrufen können, da absichtlich verunreinigte Substanzen sich ebenso verhalten wie reine. Vfin. nahm Zers-kurven auf aus versch. zus. Lsgg., H_2SO_4 und $CuSO_4$ versch. Herkunft und Reinheitsgrad, auch nitrathaltig. Die Kurven blieben immer dieselben. Wenn man die $CuSO_4$-Lsgg. eine Zeitlang elektrolysiert hatte, blieb die Erscheinung aus; wenn man dagegen die Lsgg. zuvor mit Cu kochte, wurde sie deutlicher. Es ist daraus zu schließen, daß dieser Anstieg bei 0,1 Volt unterhalb der eigentlichen Abscheidungsspannung auf Entladung der $Cu^{\cdot}$-Ionen beruht. Versuche, ob bei $AgNO_3$-Lsg. eine ähnliche Erscheinung auftritt, führten zu keinem Resultat, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die oft fehlerhaften Angaben des Ag-Voltameters nicht etwa durch Vorhandensein eines Argentosalzes, d. h. eines halbwertigen Ag-Ions verursacht sind.

Zu dieser Arbeit bemerkt Emil Abel[2], daß die Interpretation des etwa 0,1 Volt unter dem Cupripunkt liegenden, von Frl. Heiberg gefundenen Zers-punktes, nicht die sein kann, daß dort Cuproionen abgeschieden werden, denn bei nichterreichtem Gleichgewicht muß der Cuproknick über dem Cupriknick liegen. Heiberg nimmt deshalb an, daß ihre Lsgg. mit Cuprosalz übersättigt waren. Das sei aber nicht sehr wahrscheinlich, denn schon zur Erreichung des Gleichgewicht gehört ziemlich viel Cupro. Abel glaubt deshalb, daß bei dem unteren Knickpunkt der Vorgang

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$$

vor sich geht. Das Potential dieses Vorganges muß zum Unterschied von der Zers-spannung der Cuproionen in den nicht an Cuproionen gesättigten Lsgg., also in gewöhnlichen Lsgg., unterhalb des Cupripunktes liegen, denn es ist

$$\text{Arbeit}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu} = \text{Arbeit}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}} + \text{Arbeit}_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu}.$$

1) Z. Elektroch. 9. 137—139.

2) Ib. 9. 268—269.

Erst beim Gleichgewichte zwischen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$, also beim Maximalgehalt an Cuprosalz, wird

$$\text{Arbeit}_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu} = {}^1/_2\ \text{Arbeit}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu},$$

sonst stets

$$\text{Arbeit}_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu} > {}^1/_2\ \text{Arbeit}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu}.$$

Daher ist $\text{Arbeit}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}} < {}^1/_2\ \text{Arbeit}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu}$, oder

$$\text{Entladungspotential}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}} < \text{Entladungspotential}_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu},$$

sofern die Lsg. an Cuprosalz noch nicht gesättigt ist. Damit in Übereinstimmung steht der Befund von Heiberg, daß nach öfterem Gebrauch der untere Zers-punkt verschwindet, denn es hat allmählich die Lsg. so an Cuprosalz zugenommen, daß Gleichgewicht herrscht und bei dem Gleichgewicht fallen die drei Zers-punkte zusammen. In der vorher mit Kupfer erhitzten Lsg. dürfte allerdings Übersättigung anzunehmen sein.

Harryson Eastman Patten und William Ray Mott[1] (Einzelpotentiale von Zink in wässerigen Lösungen) veröffentlichen eine große Anzahl von Messungen des Potentials von Zn in Lsgg. versch. Elektrolyte. Außerdem wurden die Zers-spannungskurven aus diesen Lsgg. aufgenommen und bei dieser Gelegenheit bei einer Reihe von Lsgg. Restströme beobachtet. Vff. geben eine Tabelle der Potentiale von Zn in einer Reihe von Lsgg. versch. Salze und Säuren; ferner die Potentiale von Zn gegen dieselbe Lsg., wenn ihr ein gleiches Vol. einer 1n $ZnSO_4$-Lsg. zugesetzt wurde. Wie zu erwarten war, war das Potential in ersteren in vielen Fällen nicht konst., in den gemischten Lsgg. bewegen sie sich um den Wert von 0,5 herum. Da wir über die $Zn^{\cdot\cdot}$-Konz. in diesen Lsgg. nichts wissen, in vielen auch Rk. zwischen dem Salz und $ZnSO_4$ eintritt, so sind die Zahlen zu einer einheitlichen Diskussion nicht brauchbar. Vff. leiten allerdings daraus die Folgerung ab, daß die Lsg-tension des Zn keine konst. Größe ist, und daß die Potentiale vorzugsweise bestimmt werden durch dasjenige Säureradikal, welches selbst das höchste Einzelpotential hat, und vergleichen dies mit der bekannten Tatsache, daß das Potential von Legierungen vorzugsweise von dem Metall abhängt, welches das positivere ist. Ebensowenig wie den Potentialmessungen ist den Zers-spannungsmessungen ein großer Wert beizulegen, weil, wie Vff. auch selbst hervorheben, eine Reihe von Faktoren mitbestimmend auf den Knickpunkt wirken, die zum größten Teil nur durch spezielle genaue Messungen zu eliminieren sind. Dazu kommt, daß sehr viele der Lsgg. schon von selbst auf

1) Trans. Am. Electroch. Soc. **3**. 317—345; Electroch. Ind. **1**.

Zn einwirken oder, abgesehen von Ionenentladung, an der Kathode Änderungen erleiden. In vielen Fällen beobachteten Vff. ganz erhebliche Restströme.

Bekanntlich hat Caspari gefunden, daß der H_2 bei der Elektrolyse bei versch. Potentialen gasförmig entsteht, je nach der Natur des Kathodenmaterials (Überspannung). Alfred Coehn und Y. Osaka haben in einer Arbeit Studien über die Bildung von Metalloxyden, über anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung[1] eine ähnliche Erscheinung für die O_2-Entw. gefunden. Zunächst ergab sich, daß der bei 1,14 Volt ($H \rightarrow H^{\cdot} = 0$) liegende Zers-punkt unabhängig von der Natur des Anodenmetalles ist; bei glattem Pt, platiniertem Pt, bei Au und Ni fand sich stets 1,14 Volt. Dieser Zers-punkt ist reversibel, wie die Anwendbarkeit der Helmholtzschen Formel auf die Knallgaskette zeigt. Anders der von Glaser[2] an Pt bei 1,67 gefundene zweite anodische Zers-punkt, welchen Glaser seinerzeit der Entladung von OH′ zuschrieb. Derselbe ist, wie folgende Tabelle (Reihe 3) zeigt, abhängig von dem Anodenmetall:

Metall	Oxydations-potential	Sauerstoff-entwicklung am Metall bezw. Oxyd	Metall	Oxydations-potential	Sauerstoff-entwicklung am Metall bezw. Oxyd
Au	—	1,75	Cu	0,46	1,48
Pt blank	—	1,67	Fe	—	1,47
Pd	—	1,65	Pt platiniert	—	1,47
Cd	0,48	1,65	Co	0,85	1,36
Ag	1,18	1,63	Ni blank	—	1,35
Pb	1,4	1,53	Ni schwammig	—	1,28

Man sieht, daß die O_2-Entw. am leichtesten am schwammigen Ni stattfindet, und daß die Eigenschaft der Metalle, die Gasentw. zu verzögern (denn auf einer Verzögerung der Gasentw. dürfte der ganze Vorgang beruhen), nicht nur von der Individualität der Metalle abhängt, sondern auch von derjenigen der Gase. Eine Gasentw. bei dem theoretischen Zers-punkt 1,14 konnte bei keinem der Metalle beobachtet werden. Es ist also der Punkt 1,67 ein zufälliger Punkt. Vff. suchen die Vorgänge folgendermaßen zu erklären: Bei 1,14 ist niemals O_2 beobachtet worden; es ist daher nicht unmöglich, daß dieser Punkt überhaupt nicht dem Potential einer O_2-Elektrode in Wasser entspricht, sondern dem Potential eines, sowohl bei der Elektrolyse wie auch beim Einleiten von O_2 in die Fl. entstehenden

1) Z. anorgan. Chem. **34**. 86—102.
2) Z. Elektroch. **4**. 355; Jahrb. **5**. 156.

Oxydationsmittels. Vff. denken an die von Baeyer[1] entdeckte Ozonsäure und die Erscheinung, daß es schwer ist durch Einleiten von O_2 ein konst. Potential zu bekommen; dies würde darauf hindeuten, daß sich das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Ozonsäure immer sehr schwer und langsam herstellt. Diese Ozonsäure ist nun instabil und zersetzt sich um so leichter unter Bildung von O_2, je leichter letzterer an den vorhandenen Metallen gasförmig zu entstehen vermag. Darauf würde auch hinweisen, daß die Einstellung einer O_2-Elektrode um so leichter gelingt, je günstiger die betreffende Lsg. zur Bildung für die Ozonsäure ist, z. B. leichter in alkalischer als in saurer Lsg. Den zweiten Zers-punkt 1,67 hat Gräfenberg[2] auf reversible Ozonbildung zurückzuführen gesucht. Es ergibt sich folgendes Bild: Bei 1,1 Volt wird unabhängig von der Natur der Elektroden Sauerstoffion unter Bildung eines Oxydationsmittels reversibel entladen. Zwischen 1,28 und 1,67 Volt führt der gleiche Vorgang zu gasförmigem O_2, je nach dem Wid., den die Metalle der Gasbildung entgegensetzen. Bei 1,67 Volt beginnt dagegen reversible Ozonbildung. Danach müßte an solchen Elektroden, an welchen die gasförmige O_2-Entw. leichter stattfindet als die O_3-Bildung, überhaupt niemals O_3 entstehen, z. B. an Ni-Elektroden unter denselben Bedingungen, bei denen O_3 an Pt-Elektroden sich bildet. Dies wurde durch den Versuch bestätigt. Selbst bei 3 Volt ergab sich am Ni kein O_3. Eine Folgerung dieser ganzen Beobachtung ist, daß es auch in bezug auf den Energieverbrauch ökonomischer ist in den Wasserzers-appp. Nickel-Elektroden in Alkalilauge zu benutzen. Daß dies der Fall ist, zeigen die Kurven in Fig. 44, die bei ihren Knickpunkten die Entladungspotentiale angeben. Ferner ergibt sich das praktische Resultat, daß die Darst. einer konst. O_2-Elektrode leichter an Ni-Elektroden gelingt als an Pt.

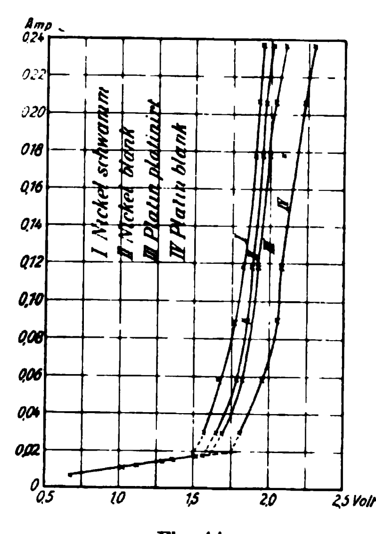


Fig. 44.

Schließlich ist auch noch aus diesen Versuchen die Möglichkeit einer stufenweisen organischen Oxydation zu entnehmen, ebenso wie man an Kathoden aus versch. Metallen infolge der Überspannung des H_2 versch. Reduktionsvorgänge her-

1) Ber. chem. Ges. **35**. 3038 (1902).

2) Z. Elektroch. **8**. 297; Jahrb. **9**. 287; s. a. S. 395.

vorrufen kann. Vff. geben einige Beispiele. In obiger Tabelle (S. 403) sind in der ersten Reihe noch einige Potentiale angegeben, bei denen die Oxydation der betreffenden Metalle beginnt. Hierüber sind weitere Versuche im Gange.

Einen zusammenfassenden Vortrag über spezifische Metallwirkungen bei der elektrolytischen Reduktion und Oxydation[1] hielt A. Coehn. Die versch. Reduktionspotentiale, die beobachtet wurden, sind meist auf die Überspannung (Caspari) zurückzuführen. Redner gibt inhaltlich die vorstehende Arbeit wieder und erklärt eine Reihe von chemischen Vorgängen durch Überspannung. Ein Beispiel bietet die Marshsche As-Probe. Setzt man Pt zu, so ist zwar die H_2-Entw. stürmischer, aber das Entw-potential liegt so tief, daß Arsenwasserstoff nicht gebildet wird. Ist dagegen Zn zugegen, so genügt das Potential. Auch erklärt sich durch die Überspannung die Möglichkeit, an PbO_2-Anoden das p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzoesäure zu oxydieren. Auch das Verhalten von $CrCl_3$ gegen Metalle ist eine Überspannungserscheinung. Dasselbe zerfällt in starksaurer Lsg. von selbst unter H_2-Entw., in schwachsaurer bei Eintauchen von platiniertem Pt. Man kann also das Reduktionspotential nicht mit Pt-Elektroden messen, sondern muß Elektroden mit großer Überspannung benutzen.

An den Vortrag von Coehn schloß sich eine sehr lebhafte Diskussion[2] über das Wesen der Überspannung. Löb meint, daß auch die infolge des Lsg-druckes in die Lsgg. hineingekommenen Metallionen einen Einfluß auf die Reduktion von gelösten Stoffen haben, und daß man nicht die Überspannung dafür verantwortlich machen darf, da die Reduktionswirkung in vielen Fällen nicht durch die $H^{\cdot}$-, sondern in erster Linie durch die Metallionen besorgt würde, die in die Lsg. eingedrungen sind. Foerster frägt an, ob der von ihm und Müller[3] beobachtete Potentialanstieg während der Elektrolyse auch bei anderen Metallen gefunden sei; dieser Anstieg ist bestimmend für die oxydierende Kraft des anodischen O_2. Kann man diesen Anstieg vermeiden, so erhält man auch gemäßigtere Oxydationen, so z. B. verbrennt Pyridin an der Anode bei gewöhnlicher Temp. vollständig zu Kohlensäure; bei höherer Temp. ist der Spannungsanstieg bei einer Pt-Elektrode nicht so groß, und man kommt zu dem scheinbar paradoxen, aber durch das Experiment bestätigten Schluß, daß das Pyridin bei höherer Temp. weniger schnell elektrolytisch oxydiert wird. Coehn teilt mit, daß er am Ni einen solchen

1) Z. Elektroch. 9. 642—647. 2) Ib. 9. 643—647. 3) Jahrb. 9. 330.

Anstieg nicht habe finden können und glaubt, daß hier ein Zusammenhang mit einer Bildung von Pt-Superoxyd vorhanden ist, an der der O_2 vielleicht eine noch höhere Überspannung besitzt als am Pt. Foerster weist darauf hin, daß man dann annehmen müsse, daß im Verlauf der Elektrolyse das Platinoxyd vom Pt fortwährend in höherem Maße gelöst wird, weil der Potentialanstieg ein stetig wachsender ist. Wöhler glaubt, daß man die Annahme von Superoxyd vermeiden kann und mit der Annahme der Bildung gewöhnlichen Platinoxyduls auskommt, denn dieses kann z. B. Essigsäure ohne weiteres zu CO_2 oxydieren. Tafel weist darauf hin, daß ein solcher Potentialanstieg während der Elektrolyse auch kathodisch vorhanden ist, wo doch von einer Oxydbildung nicht die Rede sein kann; es gilt dies allerdings weniger für Pt als für Au. Im übrigen ist man über die bei hohen Stromstärken herrschenden Überspannungen noch nicht orientiert. Tafel meint, daß man überhaupt erst einmal sicher sein müsse, ob nicht die Metalle selbst eine katalytische Einwirkung ausüben, so daß der elektrolytischen Reduktion eine chemische parallel geht, die z. B. bei der Reduktion der aromatischen Nitrokörper eine große Rolle zu spielen scheint. Tafel hat versucht, die beiden Wirkungen an Cu-Kathoden bei der Reduktion der HNO_3 auseinander zu halten, gegenüber der das Cu eine stark katalytische Wirkung ausübt. Es ist ihm aber nicht gelungen. Le Blanc schlägt vor, zwei Metalle, die durch dasselbe Reduktionsmittel nicht angegriffen werden, auf gleiches Potential zu laden, und dann zu sehen, ob die Reduktion an dem einen stärker ist. Analoge Versuche von Haber und Ruß haben tatsächlich gezeigt, daß die individuelle Natur der Metalle eine Rolle spielt. Der Potentialsprung ist der gleiche, das gleiche Reduktionsmittel ist an der Elektrode und trotzdem sind die Erscheinungen anders. Buchner teilt mit, daß er ebenfalls spezifische Metallwirkungen bei der Elektrolyse habe feststellen können. So könne man mit Fe, Zn, Pb und Cu nicht nur chemisch, sondern auch elektrolytisch in saurer Lsg. die aromatischen Nitrokörper zu Aminen reduzieren. Buchner glaubt, daß Überspannungserscheinungen und katalytische Effekte weniger maßgebend sind als spezifisch chemische Wirkungen. Bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Cu kann allerdings von einer chemischen Wirkung nicht mehr die Rede sein, doch dürfte Katalyse vorliegen. Bodländer bemerkt, daß noch ein dritter Umstand in Betracht zu ziehen sei, nämlich der, daß das Metall mit dem vom Oxydationsmittel stammenden Sauerstoff eine Verbindung eingeht, z. B. ein Oxyd. Es wären dann drei Umstände zu unterscheiden: die Energieänderung bei der rein

chemischen Wirkung, die Überspannung und die katalytische Wirkung. Bei der Elektrolyse sind natürlich nur die beiden letzteren Fälle in Wirkung. Von Euler meint, daß auch die Überspannung katalytischer Natur sei. Nernst ist der Ansicht, daß die Lsl. des H_2 in dem Metall für die Überspannung maßgebend ist. Hat das Metall eine sehr geringe Lsl. für H_2, so muß eine starke Übersättigung da sein, also eine hohe EMK, um den H zu der Konz. zu bringen, daß er aus dem Metall herausquillt, und dadurch erklären sich wohl auch alle anderen Überspannungserscheinungen. Man braucht also keine chemischen Einflüsse für die Deutung der Überspannung heranzuziehen, sondern kommt mit der Lsl. des H im Metall aus.

W. Müller[1] hat konstatiert, daß man eine der von Caspari beschriebenen Überspannung analoge Erscheinung auch bei der elektrolytischen Reduktion, bezw. Oxydation gelöster Stoffe beobachten kann, daß also der Knick der Kurve ‚Stromstärke — Spannung‘, der das Eintreten eines lebhaften Vorganges anzeigt, bei denselben Reduktions-, bezw. Oxydationsmitteln bei versch. Spannungen auftritt je nach der Natur des Elektrodenmetalles. Rudolf Ruß[2] fand in einer Arbeit Über Reaktionsbeschleunigungen und -Hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen, daß nicht nur das Elektrodenmaterial, sondern auch die Vorgeschichte der Elektrode eine Rolle spielt, ob sie vorher stark polarisiert war oder nicht. Die stärksten und raschesten Änderungen des Elektrodenzustandes traten bei solchen Metallen auf, die als Elektrode im gewöhnlichen Zustand dem Eintritt der Rk. eine besonders große Hemmung entgegensetzen. So gingen durch eine alkoholisch-alkalische Nitrobenzollsg. bei einem Elektrodenpotential von + 0,48 Volt (absolute Zählung) 10 Amp. durch die Lsg., wenn die Elektrode Pt war, während bei Anwendung einer Ni-Elektrode nur 0,213 Amp. hindurchgingen. Polarisierte man aber die Ni-Elektrode erst stark, so ließ sie bei gleicher Spannung 7 Amp., also 26 mal so viel Strom hindurch. Der so erreichte „aktive“ Elektrodenzustand ist von versch. Haltbarkeit, verschwindet auch zuweilen plötzlich nach Art der labilen Zustände. Dem Einfluß der Natur des Elektrodenmaterials und dem Einfluß ihrer Vorgeschichte widmet sich die Arbeit von Ruß, eine Reihe anderer ungeklärter Einflüsse, z. B. von minimalen Zusätzen, zunächst unberücksichtigt lassend. Doch gibt Vf. über alle diese Erscheinungen eine sehr wertvolle Literaturzusammenstellung.

1) Jahrb. 8. 292.
2) Z. physik. Chem. 44. 641—720.

Für den Verlauf der Rk. ist das Potential und seine Beziehung zur Stromstärke und Konz. des Depolarisators maßgebend. Vf. bestimmte an versch. Elektroden, besonders Au, Pt, Ag, Fe und Ni, die Depolarisation durch Nitrobenzol, p-Nitrophenol, Hypochlorit und Chinhydron. Die spezifische Metallwirkung ist versch. bei den versch. Depolarisatoren, doch findet man, daß im allgemeinen die Stoffe am Au am stärksten reduziert werden, am wenigsten am Ni; die hemmende Wirkung des letzteren ist also am größten, dazwischen liegen Pt, Ag und Fe. Man kann zwei Fälle unterscheiden. Es kann sich eine der Stromstärke proportionale, oder eine der EMK proportionale Konst. ändern, wenn man ein anderes Metall wählt. Die Beziehung zwischen Elektrodenpotential E und Stromstärke J ergibt sich allgemein aus der Gleichung:

$$E = x \frac{RT}{nF} \ln \frac{J}{\varkappa_\alpha (k_p)^n C_A},$$

worin $x > 1$ eine empirisch gefundene Größe, $\varkappa_\alpha$ die Gschw-konst. der Reduktion (es ist vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht der Rk. bei einer unmeßbar kleinen Konz. des Depolarisators, C_A, liegt) und k diejenige Konst. ist, die Konz. und Umwandlungstension des Depolarisators in Beziehung setzt; n ist, wie gewöhnlich, die Wertigkeit der Rk. Theoretisch würde sich die Gleichung ohne x ergeben. In folgender Tabelle, die die Ergebnisse der Messung an Nitrobenzol in alkalischer Lsg. darstellt, ist der Bruch vor dem ln nebst Modulus in die Konst. k_1, der Faktor $\varkappa k^n$ in die Konst. K_α einbezogen.

Metall	C_A in Äq/Liter	$E = k_1 \log \frac{J}{K_\alpha C}$
Platin	0,8	$E = 0{,}0482 \log \frac{J}{0{,}00522 \cdot C}$
Elekrolytgold	0,8	$E = 0{,}0489 \log \frac{J}{0{,}00673 \cdot C}$
Elektrolytsilber	0,8	$E = 0{,}0545 \log \frac{J}{0{,}00826 \cdot C}$
Eisen	0,8	$E = 0{,}1246 \log \frac{J}{0{,}01496 \cdot C}$
Eisen, vorher andauernd polarisiert	0,8	$E = 0{,}0936 \log \frac{J}{0{,}0263 \cdot C}$

Man sieht also, Au und Pt unterscheiden sich untereinander nicht sehr, wohl aber von den anderen Metallen. Die Doppelnatur in der Wirkung des Elektrodenmaterials äußert sich in der Erhöhung der Konst. K_α, die auf eine katalytische Beschleunigung der Rk. hindeutet, und der Konst. k_1, welch letztere die Wirkung der anderen

überwiegt und eine bedeutende Hemmung des Elektrodenvorganges bedeutet. Vergleicht man jedoch polarisiertes und nichtpolarisiertes Fe, so sieht man, daß die katalytische Beschleunigung durch die vorhergehende Polarisation wächst, die hemmende Wirkung abnimmt, so daß beide zu einer Verminderung der Polarisation zusammenwirken. — Ähnliche Versuche wurden an Nitrobenzol in saurer Lsg., Paranitrophenol in alkalischer Lsg., Natriumhypochlorit und Chinhydron gemacht. Bei Nitrobenzol in saurer Lsg. ergab sich für

Pt	0,8	$E = 0{,}0754 \log \frac{J}{56 \cdot C}$
Elektrolytisches Au, mit niederen Strömen vorpolarisiert . . .	0,8	$E = 0{,}0615 \log \frac{J}{53000 \cdot C}$
Elektrolytisches Au, mit hohen Strömen vorpolarisiert . . .	0,8	$E = 0{,}053 \log \frac{J}{720000 \cdot C}$

Au vermindert als Elektrodenmaterial im Vergleich mit Pt bei Nitrobenzol in saurer Lsg. und bei der umkehrbaren Oxydation resp. Reduktion des Chinhydrons sehr stark die Polarisierbarkeit, was auf eine katalytische Beschleunigung zurückzuführen ist. K_α ist bei Nitrobenzol und Au 3—4 mal so groß als bei Pt, gleichzeitig ist k etwas kleiner; selbst der K_α-Wert von Fe reicht nicht an den K_α-Wert von Au heran. Ganz besonders starke Wirkung hat die Vorpolarisierung bei der Reduktion des Hypochlorits. So ergaben sich z. B. die Werte folgender Tabelle:

Metall und Vorbehandl.	Konz. in Äq/Ltr.	Potential bei Strom von 0,0032 Amp. (negativ)	$E = k \log \frac{J}{K^\alpha C}$
Pt nach Polarisation mit 0,3 Amp.	0,8	0,7290	$E = 0{,}0996 \log \frac{J}{83100000 \cdot C}$
Pt ohne Vorpolarisation	0,057	—	$E = 0{,}2036 \log \frac{J}{301 \cdot C}$
Au schwach vorpolarisiert . . .	0,457	—	$E = 0{,}1493 \log \frac{J}{52200 \cdot C}$
Fe nach Polarisation mit 0,37 Amp.	0,8	0,3640	$E = 0{,}1444 \log \frac{J}{1310 \cdot C}$
Ni mit 0,26 Amp. vorpolarisiert	0,8	0,3220	$E = 0{,}1021 \log \frac{J}{5940 \cdot C}$

Bei polarisiertem Pt ist also k_1 halb so groß, K_α jedoch 280000 mal so groß als bei unpolarisiertem. Der aktive Zustand des Pt verschwindet aber sehr schnell nach aufgehobener Polarisation.

Elektrolyse; Allgemeines.

Elektrochemisches Äquivalent. — Einer verdienstvollen Rechenarbeit hat sich Carl Hering unterzogen (Tabelle der elektrochemischen Äquivalente und ihrer Derivate[1] und Reduktionsfaktoren für elektrolytische Niederschläge[2]). Auf Grund des Atomgewichts O = 16 und Ag = 107,93, d. h. der international festgestellten Zahl 1,118 mg Ag pro Amp.-Sek. oder 96540 Coul. pro g-Äquivalent, hat Vf. eine Tabelle ausgerechnet, die folgendes enthält: Elemente, Wertigkeitsänderung = x (es kommt ja im allgemeinen nicht auf die Wertigkeit des Metalles selbst, sondern nur auf die Wertigkeitsänderung bei elektrochemischen Vorgängen an), Atomgewicht = y, mg pro Coul. = $0{,}010359\,\frac{y}{x}$, Coul. pro mg = $96{,}54\,\frac{x}{y}$, g pro Amp.-Std. = $0{,}037291\,\frac{y}{x}$, Amp.-Std. pro g $26{,}816\,\frac{x}{y}$, Pfund pro 1000 Amp.-Std. = $0{,}08221\,\frac{y}{x}$, Amp.-Std. pro Pfund = $12164\,\frac{x}{y}$, kg pro PS-Std. = $0{,}027806\,\frac{y}{x}$, PS-Std. pro kg = $35{,}964\,\frac{x}{y}$, Pfund pro PS-Std. = $0{,}06130\,\frac{y}{x}$, PS-Std. pro Pfund $16{,}313\,\frac{x}{y}$. Diese Zahlen sind für sämtliche Elemente ausgerechnet. Vf. gibt eine Reihe von Beispielen, wie man seine Tabelle gebraucht. Eine andere Tabelle, die vielleicht noch wertvoller ist, ist eine Zusammenstellung der Salzarten sämtlicher Metalle, mit der Wertigkeit, mit welcher das Metall in ihnen auftritt. Als Beispiel führen wir an: Schwefel S 32,07; Sulfide —II; Disulfide —I; SO_2 und Sulfite +IV; SO_3 und Sulfate +VI; Hypersulfite (Thiosulfate) +II; S_2O_3 +III; S_2O_7 und Persulfate +VII.

In der zweiten Arbeit gibt Hering eine Tabelle zur Umrechnung der versch. Gewichte ineinander, z. B. Umrechnung von Pfund pro Jahr in mg pro Sekunde, in Unzen pro Stunde, in Tonnen pro Jahr usw., indem er alle die in England und Deutschland gebräuchlichen Gewichtseinheiten und Zeiteinheiten ineinander umrechnet.

In einem Vortrag Einheitlichkeit der chemischen Äquivalente[3] bespricht Carl Hering die Einheit 96540 Coul. und schlägt vor, daß man diese Einheit ein für allemal international festsetzen solle. In der sich anschließenden Diskussion ist W. D. Ban-

---

1) Electroch. Ind. 1. 169—175. 2) Ib. 1. 240—241.
3) Trans. Am. Electroch. Soc. 3. 291—295.

croft mehr für die Zahl 96600, weil durch die sorgfältigen Voltameteruntersuchungen von Richards die Zahl 1,1175 Ag pro Amp.-Sek. wahrscheinlicher gemacht ist. Hering erwidert, daß diese Abweichung kein praktisches, sondern nur wissenschaftliches Interesse hat, da man in den meisten physikalischen Untersuchungen nicht mit mehr Genauigkeit arbeitet. A. H. Cowles ist ebenfalls für 96600, weil man die Zahl besser behalten könne. Richards meint überhaupt, man solle eine solche Zahl nicht festsetzen, sondern sie je nach den neuesten Bestimmungen ändern. Einheitlichkeit auf Kosten der Exaktheit sei nicht erwünscht.

Theodor William Richards und Wilfred Newsome Stull beantworten in einer Arbeit Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit von Faradays Gesetz[1] die Frage, ob das Faradaysche Gesetz unabhängig von Temp. und Lsg-mittel ist. Es wurde ein „Normalvoltameter", das, wie Richards und Heimrod[2] gezeigt haben, auf 1 : 20000 zuverlässige Werte gibt, mit einem ähnlich angeordneten App. in denselben Stromkreis geschaltet, der aber mit einer Lsg. von $AgNO_3$ in einer geschmolzenen $KNO_3 + NaNO_3$-Mischung gefüllt war. Die Tempp. waren 20° resp. 250°. Es ergab sich bei den Versuchen (einige Korrektionen sind wegen der in den Silberkristallen eingeschlossenen Lauge angebracht):

20° . . .	0,5757	0,5938	1,1718	mittlerer Fehler
250° . . .	0,5757	0,5940	1,1718	0,1%.

Nun wurden weitere Versuche angestellt, bei denen noch größere Vorsichtsmaßregeln angewandt wurden, vor allem Abschluß von Licht und von organischem Staub. Es ergab sich die Abscheidung bei

260°	20°	Differenz g	Differenz %	
1,14919	1,14916	0,00003	0,003	Mittel
1,12195	1,12185	0,00010	0,009	0,005%.
1,10200	1,10198	0,00002	0,002	

Die mittlere Differenz beträgt also nur noch 1 : 20000. Es ist somit erwiesen, daß Temp. und Lsg-mittel keinen Einfluß auf die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes haben.

Pellat und Leduc machten neue Messungen zur genaueren Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers[3]. Potier und Pellat, sowie Patterson und Guthe haben den Wert 0,011192 gefunden (Gramm Ag pro Amp.-sec.), Richards,

1) Z. physik. Chem. **42**. 621—625; Sill. J. **16**. 284.
2) Z. physik. Chem. **32**. 321; **41**. 302; Jahrb. **9**. 22.
3) C. r. **136**. 1649—1651.

Collins und Heimrod halten den Wert für zu hoch. Vff. haben deshalb seit 1900 neue Versuche gemacht. Als Kathode diente ein halbkugelförmiger Ag-Tiegel von 300 qcm Oberfläche. Elektrolyt war normale neutrale $AgCH_3COO$-Lsg., Anode ein Stift aus Elektrolytsilber, mehrfach mit Papier und Gaze umwickelt, mit der Oberfläche 50 qcm. Stromstärke 1 Amp., Niederschlagmenge 8—12 g. Die Stromstärke wurde mittels eines Normalelementes gemessen. In drei Versuchen fanden Vff. die Werte 0,011193, 0,011195 und 0,011196.

Aus einer für technische Zwecke angestellten Untersuchung von E. Jordis und E. Stramer über Zersetzungen in cyankalischen Silberbädern[1] entnehmen wir folgendes: Vff. schalteten ein Bad, welches eine Auflsg. von AgCN in KCN enthielt, in Reihe mit einem solchen, in welchem das AgCN durch AgCl ersetzt war. Daneben stellten sie ein stromloses Bad mit Kaliumcyansilber. In allen Bädern fand sich außer Karbonat auch noch NH_3, NH_4CN und KHCOO, die durch Nebenrkk. entstehen. Vff. beschränkten sich aber auf die Bestimmung des entstehenden K_2CO_3. Es fand sich, daß der Cyanverlust und die Karbonatzunahme beim arbeitenden Bade größer ist als beim stromlosen, und zwar am größten in dem chlorhaltigen Bade, so daß letzteres am häufigsten regeneriert werden muß. Wahrscheinlich verursachen die Cl-Ionen eine vermehrte anodische Oxydation. Außerdem verschwindet eine größere Cyanmenge, als Karbonat entsteht. Vff. fanden, daß auch $(COOH)_2$ und CH_3COOH in der Lsg. entstanden war, letztere vielleicht durch Stehen an der Luft. Genaueres wird man durch Potentialmessungen erfahren können, die Jordis anzustellen beabsichtigt. Aus diesen Versuchen leitet Jordis die Irreversibilität der Ag-Absch. ab, und bezweifelt daher die Richtigkeit des Cyansilbervoltameters von Nernst. Eine absolute Reversibilität ist übrigens auch wohl nur bei sehr kleinen Stromdichten zu erwarten, und das Nernstsche Voltameter dürfte derselben bei kleinen Stromstärken sehr nahe kommen.

Wegen einer Polemik zwischen Pfanhauser und G. Langbein über die Stromausbeute in cyanidhaltigen Silberbädern[2] verweisen wir auf das Kapitel „Galvanostegie". Die Polemik beschäftigt sich mit der Brauchbarkeit der Pfanhauserschen Voltameterwage.

Wechselstromelektrolyse. — Eine technisch und theoretisch höchst wichtige Arbeit Über Elektrolyse mit Wechselströmen, in der sie einen Anhalt über die Gschw. von Ionenrkk. gewannen,

---

1) Z. Elektroch. 9. 572—575. 2) Ib. 9. 979—980.

veröffentlichten Max Le Blanc und Karl Schick[1]. Wir geben den Inhalt ausführlich nach einem Referat des Ref.[2] über einen gleichlautenden Vortrag von Le Blanc[3] wieder. Die Versuche sind veranlaßt durch die Behauptung in dem Patent von Richards und Röpper[4], daß man durch Wechselstromelektrolyse einer Thiosulfatlsg. zwischen Cd-Elektroden in guter Ausbeute CdS herstellen könne. Bei dem einen Stromstoß soll sich auf der Elektrode CdS bilden, beim nächsten Stromstoß aber H_2, der das Sulfid von der Elektrode abdrängen und zum Herunterfallen veranlassen soll. Vom Ref.[5] ist bereits die Vermutung geäußert worden, daß der Prozeß kaum quantitativ CdS bilden werde, sondern das bei dem einen Stromstoß gebildete Sulfid durch den andern z. T. wieder reduziert werden dürfte. Le Blanc und Schick fanden nun, daß man bei einem Wechselstrom von 1000 Wechseln in der Minute, und bei einer Stromdichte von 4,6 A./qdm überhaupt so gut wie gar keine Ausbeute bekommt, bei niederem Wechsel steigt die Ausbeute. Sie erreicht aber erst bei einem Wechsel von 1 in der Minute etwa 75%, und das auch nur bei sehr starker Rührung, wovon die Patentschrift nichts erwähnt. Bei Gleichstrom und guter Rührung erhält man quantitativ CdS; die Farbe desselben ist bei schnellem Wechsel heller als bei ganz langsamem Wechsel. Schon aus diesen Versuchen kann man entnehmen, daß das CdS kathodisch reduziert wird, und daß die bei niederer Wechselzahl erhaltene Ausbeute nur darauf beruht, daß durch die Rührung das Sulfid von der Elektrode entfernt und so der Reduktion entzogen wird. Andere Versuche stützen diese Behauptung. Bei einem Wechsel über 1000 in der Minute wirken Diffusion und Rührung nicht mehr schnell genug, um das aufgelöste Cd von der Elektrode zu entfernen, es wird deshalb beim nächsten Stromstoß wieder quantitativ niedergeschlagen, so daß Cd-Anoden in Acetatlsg. z. B. keinen Gewichtsverlust erleiden. Ähnliches fand sich bei Silber und Zink. Der Einwurf, daß Cd, wenn einmal in die unlsl. Verb. CdS eingegangen, nicht mehr abgeschieden werde, wird dadurch widerlegt, daß eine mit festem CdS überzogene Elektrode kathodisch reduziert wird.

Derartige Wechselstromversuche können über die Entstehungsgschw. von festen Niederschlägen nichts aussagen, sie können aber bei passender Anordnung zur Bestimmung von Rk-gschww. in Lsg. dienen. Denkt man sich zwei Cu-Elektroden in KCN-Lsg. mit

1) Z. physik. Chem. **46**. 213—243.
2) Z. Elektroch. **9**. 636—639.
3) Vortrag vor dem V. internat. Kongreß, Berlin.
4) D. R. P. Nr. 105077 (1898).
5) Z. Elektroch. **6**. 275.

Wechselstrom elektrolysiert, so wird, wenn einmal das Cu in das Komplexion eingetreten ist, keine Cu-Absch. mehr möglich sein, da sich das Cu wegen der kleinen Konz. seiner Ionen nunmehr schwerer abscheidet als H. Es wird also dasjenige Cu, welches schon ein Komplexion bildet, bei dem darauf folgenden entgegengesetzten Stromstoß nicht mehr abgeschieden werden können, statt seiner entweicht H_2. Ist aber das Cu in die Verb. mit dem Cyan noch nicht eingegangen, so wird der nächste entgegengesetzte Stromstoß es auch wieder ausscheiden können. Findet man nun, daß eine Wechselzahl quantitative Auflsg., eine andere keine Auflsg. des Cu hervorbringt, so kann man schließen, daß die Gschw. der Rk. Cu + CN zwischen den beiden Wechselgschww. liegt. Man wird also mit Hilfe solcher Messungen dem bisher unzugänglichen Problem der Rk-gschw. zwischen Ionen beikommen können. Die Versuchsanordnung war folgende: Der Wechselstrom wurde aus Gleichstrom erzeugt, dessen Richtung mittels eines Stromwenders beliebig schnell gewechselt werden konnte. In dem Teil des Stromkreises, der nur von Gleichstrom durchflossen wurde, befand sich ein Gleichstromamperemeter, ein Cu-Voltameter und ein regulierbarer Wid., in dem Wechselstromkreis ein Hitzdrahtamperemeter. Beide Strommesser zeigten stets dieselbe Stromstärke an. Die Elektroden waren 1 cm voneinander entfernt, waren gewöhnlich 1,6 cm breit und tauchten 5 cm in 100 oder 250 ccm Fl. ein. Rückseite und die aus der Fl. hervorragenden Teile waren mit Paraffin überzogen, gerührt wurde durch Hindurchleiten von H_2. Jeder Versuch dauerte 15 Minuten. Die Wechselzahl variierte zwischen 1 und 40000 in der Minute. Zunächst wurden zwei Cu-Elektroden in 2n.Natriumbisulfatlsg. ektrolysiert. Wie vorauszusehen war, lösten sich vom Cu, da es in Bisulfat kein Komplexion bildet, bei einem Wechsel von über 2000 in der Minute nur wenige Proz. bei einer Stromdichte von 4,6 auf, bei 14000 Wechseln zählte der Verlust nur nach Zehntelprozenten (vgl. Fig. 45; in den Figg. 45—47 ist die Abszisse „Wechselzahl", die Ordinate „in Lsg. bleibende Menge in Proz. der der Strommenge äquivalenten"). Die folgenden Versuche wurden mit einer KCN-Lsg. ausgeführt. Bei einer 4n.KCN-Lsg. und 4,6 A./qdm Stromdichte ging das Cu bei einem Wechsel von 700 wie bei Gleichstrom quantitativ in Lsg., und es entwickelte sich die äquivalente Menge H_2. Bei 3400 Wechsel gingen 90% in Lsg., bei 17600 58%, bei 38600 33%, stets unter Absch. äquivalenter Mengen H_2 (Fig. 45). Verringert man die Konz. oder die Stromdichte, so wird die Cu-Menge, die bei gleicher Wechselzahl in Lsg. bleibt, stets geringer. In einer 0,1 n. KCN-Lsg. bleiben z. B.

bei der Stromdichte 2,3 und der Wechselzahl 30000 in der Minute nur wenige Proz. in der Lsg. Ist die KCN-Konz. zu klein, so wird selbst bei langsamem Wechsel das Cu nicht mehr quantitativ aufgelöst, wie die Kurve für 0,1 n. KCN zeigt. Es rührt dies daher, daß die Menge der in der Elektrodennähe befindlichen KCN-Moll. nicht mehr zur Aufnahme der durch die lang andauernden Stromstöße in Lsg. gebrachten großen Cu-Mengen ausreicht. Je kürzer

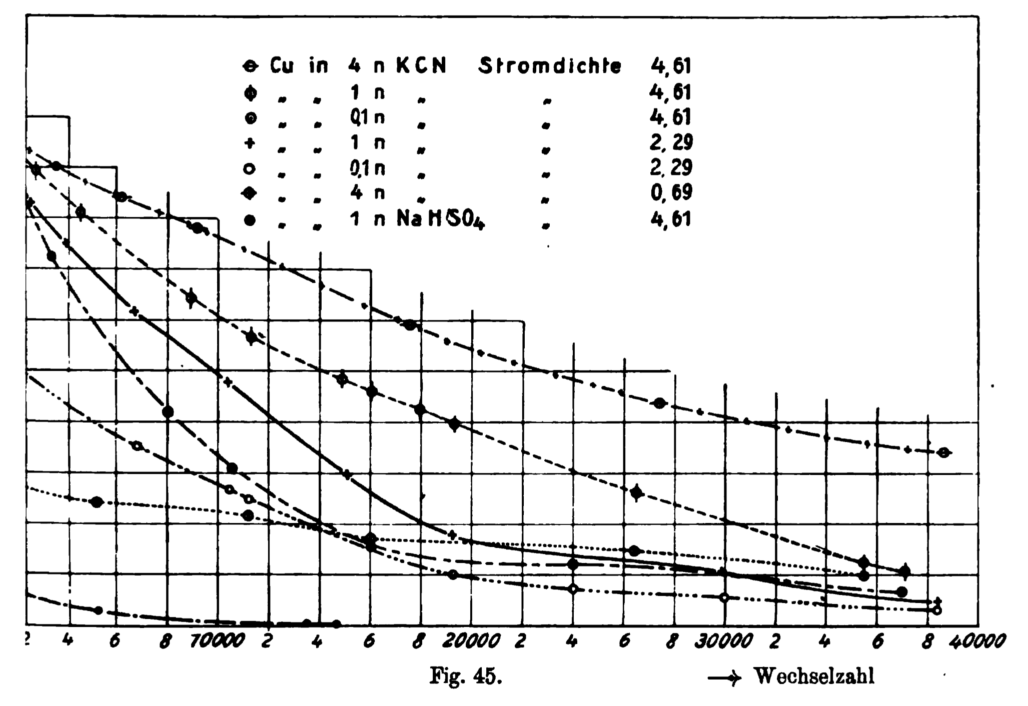


Fig. 45.

die Stöße werden, d. h. je größer die Wechselzahl wird, desto mehr tritt dies in den Hintergrund. Bei großen Wechselzahlen verhalten sich die Cu-Elektroden in verd. Lsg. analog den Cu-Elektroden in konz. Lsg. Man sieht in Fig. 45, daß die Kurven sich schneiden.

Aus alledem ersieht man, daß die Gschw., mit der die Cu-Ionen reagieren, zwar sehr groß, aber doch noch meßbar ist. Man kann sagen, daß, wenn Cu-Ionen in 0,1 n. Konz. mit KCN von 4 oder 1 n. Konz. zusammengebracht werden, innerhalb $^1/_{1000}$ Minute sich nahezu die Gesamtmenge der Cu-Ionen mit dem KCN verbunden hat. Durch Extrapolation findet man, daß bei einem Stromwechsel von 80000 für die 4 n. KCN-Lsg. bei 4,6 Stromdichte kein Cu mehr in der Lsg. bleibt. Le Blanc findet mit Hilfe von Schlüssen auf die Konz. der Cu-Ionen, daß wenn Cu¨ in $^1/_{800}$ n.-Konz. mit 4 oder

1 n. KCN-Lsg. zusammenkommen, nach $^1/_{80000}$ Minute die Rk. kaum begonnen hat. Durch diese beiden Grenzzahlen gewinnen wir eine Anschauung von der hier herrschenden Rk-gschw.

Es wurden noch einige Metalle untersucht, die sich in KCN-Lsg. freiwillig unter H_2-Entw. auflösen, wie Zn, Ni usw. Wir ersetzen die Beschreibung dieser Versuche durch die betreffenden Figuren (46 und 47). Ag unterscheidet sich von diesen Metallen, es scheidet sich bekanntlich aus KCN-Lsg. vor dem H ab und verhält sich wie Cu in $NaHSO_4$-Lsg. Geringe Temp-schwankungen scheinen

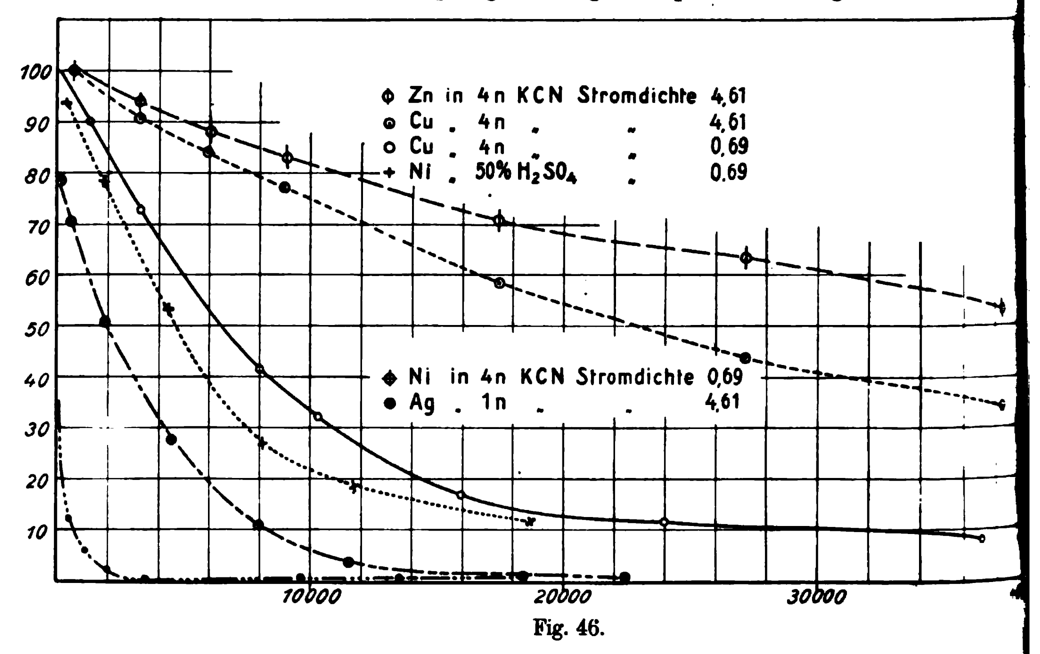


Fig. 46.

auf diese sämtlichen Metalle keine erhebliche Einwirkung zu haben; jedenfalls zeigt ein mit Cu bei 0° ausgeführter Versuch, daß die Rk-gschw. in diesem Falle keinen großen Temp-koeff. hat, ähnlich wie bei der Auflsg. des Zn in Säuren, und ganz anders, wie man es sonst bei Rk-gschw. zu finden gewohnt ist. Weitere Versuche in dieser Hinsicht sollen noch angestellt werden.

Le Blanc widerlegt nun zwei andere Anschauungen, mit deren Hilfe diese Versuche eventuell auch erklärt werden könnten.

Bei den obigen Betrachtungen ist angenommen, daß die Ionenbildungsgschw., d. h. der Übergang von Metall in Ionenzustand gegenüber der Wechselzahl ∞ groß ist, bei Wechselzahlen bis 2000 ist dies sicherlich richtig, weil dort quantitativ Auflsg. stattfindet; bei größeren Wechseln könnte man aber auch annehmen, daß sich Cyan

abscheidet und daß der folgende Stromstoß dieses Cyan wieder in Ionenzustand zurückbringt, der Rest H_2 abscheidet. Auf diese Weise würde Cu passiv werden und sich wie Pt verhalten, an dem bekanntlich schon bei 2000 Wechseln nichts mehr geändert wird. Dafür scheint zu sprechen, daß Cu sich je nach seiner Vorgeschichte versch. verhält. Geglühtes und in Alkohol reduziertes Cu wird sehr viel schneller dem Pt ähnlich (Fig. 47), erhält aber nach Behandlung mit Gleichstrom oder langsamem Wechselstrom seine normale Natur wieder. In diesem anomalen Zustande ist die CN-Absch. möglich, aber gegen

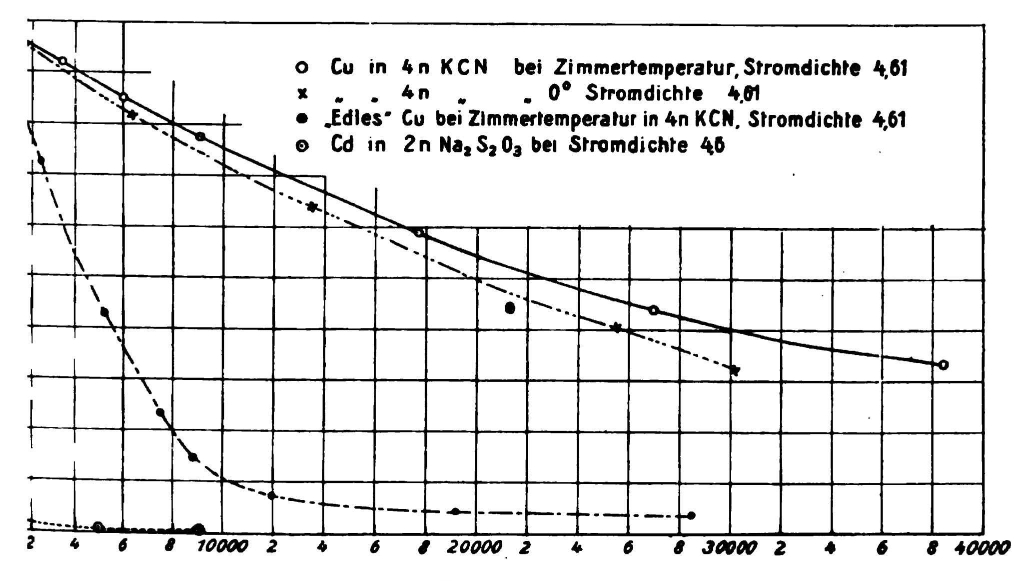


Fig. 47.

die Auffassung, daß auch im normalen Zustande die Metalle eine nicht genügende Ionenbildungsgschw. besitzen, und daß die Resultate dadurch zu erklären sind, spricht 1. der Einfluß der Konz. des KCN, der sonst schwer zu verstehen wäre; 2. das gleichmäßige Verhalten aller Metalle; und 3. die Tatsache, daß normales Cu bei intermittierendem Gleichstrom bis zu 15000 Stromstößen in der Minute mit gleich langen Pausen zwischen denselben quantitativ in Lsg. geht.

Eine weitere Deutung der Resultate wäre bei hohen Wechselzahlen Bildung und Rückbildung einer H_2-Beladung des Metalles, auch könnten sich die die Doppelschicht bildenden Cu-Ionen an dem Vorgang beteiligen. Dann müßte aber die Ausbeute unabhängig von der gewählten Stromdichte bleiben, wenn man nur dafür sorgt, daß bei jedem Stromstoß etwa 0,0001 mg Cu/qcm abgeschieden resp.

aufgelöst werden, d. h. die Ausbeute müßte dieselbe bleiben, ob man langsamen Wechsel mit kleiner Stromdichte oder schnellen Wechsel mit großer Stromdichte anwendet. Bei 4,6 Dichte wird ebensoviel Cu bei 20000 Wechseln pro Stromstoß in die Lsg. geschickt, wie bei 0,7 Dichte bei 3000 Wechseln. Die Ausbeute sollte in beiden Fällen dieselbe sein, sie unterscheidet sich aber um 20%. Ferner müßte man erwarten, daß die Ausbeute in der verd. Lsg. eher anstiege, jedenfalls nicht kleiner würde, das letztere ist aber der Fall. Es resultiert, daß die zuerst gegebene Erklärung mit Hilfe der Rkgschw. die wahrcheinlichste ist, wenn auch die anderen Phänomene bis zu einem gewissen Grade mitspielen mögen.

In der Diskussion teilt F. Krüger mit, daß er bei seiner Untersuchung über Polarisationskapazität auf Erscheinungen gestoßen sei, die ebenfalls nur durch Annahme einer endlichen Gschw. für Ionenrkk. erklärt werden können. Nach der Theorie von Warburg sollte die Kapazität von Hg-Elektroden sich umgekehrt proportional mit der Wurzel der Schwingungszahl ändern, während sie sich aber in Lsgg. von KCNS und KJ stärker ändert. Die Untersuchung der Polarisationskapazität dürfte ein Mittel zur Bestimmung der Gschw. von Ionenrkk. geben. Auf die Frage von Nernst, ob der Erklärung von Le Blanc die Hypothese zugrunde liegt, daß die Gschw. der Nachlieferung der H-Ionen aus dem H_2O unendlich groß ist im Vergleich zu der Gschw., mit der Cu-Ionen aus den komplexen Ionen abgespalten werden, erwidert Le Blanc, daß die hohe Spannung, die zum Herausbringen des Cu aus den komplexen Salzen nötig ist und die für die H-Entw. zur Verfügung steht, zugunsten der Annahme spricht, daß die $H^{\cdot}$-Bildung genügende Gschw. besitzt. Auch die Tatsache, daß bei Gleichstrom in $CuK_2(CN)_4$-Lsgg. und bei langsamem Wechselstrom in KCN-Lsgg. die Auflsg. von Cu und die Absch. von H quantitativ erfolgt, spricht ebenfalls dafür. Bodenstein macht zu dem Befund von Le Blanc, daß die Auflsg. einen kleinen Temp-koeff. hat, darauf aufmerksam, daß wohl alle mit sehr großer Gschw. verlaufenden Rkk. einen kleinen Temp-koeff. haben; diejenigen Rkk, deren Gschw. sehr abhängig von der Temp. ist, sind solche, deren Gschw. bei Zimmertemp. meßbar, also sehr klein ist. Bei hoher Temp., wo für sie das Gebiet der großen Gschw. liegt, ist wohl auch ihr Temp-koeff. klein. Ein Beispiel ist die Chlorierung von Benzol.

Vor einiger Zeit berichtete Max Margules[1] über die Auflsg. von Pt mit Hilfe unsymmetrischer Wechselströme, und zwar erfolgte

1) Wied. Ann. **65**. 629; **66**. 540 (1898); Jahrb. **5**. 179.

die Auflsg. an der Elektrode, die für den stärkeren Strom Anode war. Rudolf Ruer nahm in einer Arbeit Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen[1] die Versuche wieder auf, indem er Pt-Elektroden gleichzeitig mit Wechselstrom und mit Gleichstrom behandelte. Die Versuchsanordnung ergibt sich aus der Fig. 48. *E* ist die Gleichstromquelle, *B* die sekundäre Wicklung eines Transformators, *H* ein Hitzdraht-, *G* ein Gleichstromgalvanometer, *F*, *D* und *C* sind die Elektroden. Zunächst wurde als Elektrolyt H_2SO_4 benutzt, und es ergab sich das Resultat, daß Pt durch Wechselstrom allein nicht aufgelöst wurde, daß aber eine Auflockerung und Schwärzung (Platinschwarz) stattfindet, die schon de la Rive[2] beobachtet hat. Wird die Elektrode aber gleichzeitig durch Gleichstrom anodisch polarisiert, so findet Auflsg. statt, und zwar hat die Anzahl der Stromwechsel einen, wenn auch nicht erheblichen, so doch deutlichen Einfluß auf die Auflsg-gschw.

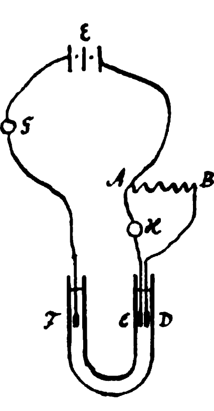


Fig. 48.

Folgende Versuche wurden deshalb mit konst. Stromwechselzahl und zwar bei 18° gemacht. Wie man aus der Tabelle, deren Zahlen die in $^1/_2$ Stunde gelösten mg Pt bedeuten, sieht, ist außer der absoluten Höhe der Gleichstrom- und Wechselstromdichte auch das Verhältnis der beiden von Einfluß. Je stärker die anodische Polarisation ist, ein um so stärkerer Wechselstrom ist zur Erreichung des Angriffs nötig.

Wechselstrom Amp.:	0,10	0,12	0,15	0,28	0,40	0,48	1,00	2,40
Gleichstrom								
0,008 Amp.	0,80	2,00	6,80	10,75	11,70	9,80	5,15*	4,40*
0,04 „	—		4,15	23,00	27,50	28,80	11,45*	6,55*
0,10 „	—		—	10,90	29,25	33,86	31,40*	9,66*
0,40 „			—	10,90	21,65		47,90	21,13*
1,00 „			—	1,90	19,00	23,10	45,80	
1,46 „								39,35
2,40 „			—	—	0,30	14,10	43,10	41,50
Oxydationsmittel								
Sauerstoff	0,90	1,70	1,60		—	1,40	1,25	1,30
Ferrisulfat 3% . .	—		0,45	1,40	—	1,80		1,90
Chromsäure 3% .	—		0,30	17,80	—	33,40		11,50

1) Z. physik. Chem. **44.** 81—113; Z. Elektroch. **9.** 235—239.
2) Pogg. Ann. **45.** 416; **46.** 490.

Bei konst. Wechselstrom und wachsendem Gleichstrom findet schließlich ein Verringern und ein Aufhören des Angriffs statt. Bei den mit einem Stern versehenen Zahlen wurde Auflockerung und infolgedessen Oberflächenvergrößerung bemerkt, so daß diese Zahlen mit den anderen nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Die Zahlen lassen vermuten, daß auch Wechselstrom ohne Gleichstrom bei Ggw. von Oxydationsmitteln Pt auflöst. Wie man in der Tabelle sieht, ist das der Fall, und zwar zeigt sich eine große Analogie zwischen der schnellreagierenden Chromsäure und 0,1 Amp. Gleichstrom. Ferner beweisen die Versuche, daß der Gleichstrom eine rein chemische, eine Oxydationswirkung ausübt. Vf. bestimmte nun die Potentiale der Elektroden in 66proz. H_2SO_4 ohne und mit Wechselstrom und bei versch. Stromdichten. Bei anodischer Polarisation durch Gleichstrom führt der Wechselstrom stets eine Erniedrigung des Oxydationspotentials herbei, deren Stärke von der Dichte des Gleichstroms und Wechselstroms abhängt. Ein Angriff des Pt findet bei einem um so höheren Potential statt, je stärker die Gleichstromdichte ist. Das Potential, bei dem ein Angriff beobachtet wurde, lag jedoch bei allen Versuchen unter dem Werte, den eine Pt-Elektrode zeigt, wenn sie mit einer Stromdichte von 0,0001 A./qcm durch Gleichstrom anodisch polarisiert wird (in 66 % H_2SO_4 gegen Zn 2,77 Volt). Bei Ggw. eines Oxydationsmittels bewirkt der Wechselstrom, je nach seiner kleineren oder größeren Dichte und je nach der größeren oder geringeren Menge und Rk-geschw. des zugesetzten Oxydationsmittels, eine Erhöhung oder Erniedrigung des ursprünglichen Oxydationspotentials. — Die chemische Untersuchung ergab, daß das Pt zum größten Teil als Oxyd, zum geringeren Teil als Oxydul in Lsg. geht. Benutzt man statt der H_2SO_4 Elektrolyte, deren eines Ion das Bestreben hat, mit dem Pt komplexe Ionen zu bilden, so bringt Wechselstrom auch ohne Gleichstrom und ohne Oxydationsmittel Auflsg. hervor, z. B. in NH_3, HCl, NaCl, KCl usw. Auch in HNO_3 genügt Wechselstrom allein, da dieses die Eigenschaften eines Elektrolyten und eines Oxydationsmittels in sich vereinigt. Die Konz. der HNO_3-Lsg. ist von Einfluß, und zwar löst sich das Pt am leichtesten bei einer Konz. von 2 Säure zu 1 Wasser. Auflockerung findet in konz. HNO_3 nicht, in verd. leicht statt, wiewohl die gelösten Mengen in beiden gleich sind, woraus zu schließen ist, daß diese Auflockerung kein mechanischer, sondern ein chemischer Vorgang ist, bestehend in oft wiederholter Oxydation und Reduktion. Die Potentialmessungen ergaben auch hier, daß Wechselstrom das ursprüngliche Oxydationspotential in konz. Säure erhöht, in verd. erniedrigt.

In den theoretischen Betrachtungen beschränkt sich Vf. auf solche Fälle, wo der Wechselstrom für die Auflsg. nötig ist. Bei gleichzeitiger anodischer Polarisation durch Gleichstrom wird die anodische Komponente des Wechselstroms einen relativ geringeren Einfluß haben als die H_2 liefernde, kathodische; dadurch wird eine Erniedrigung des Oxydationspotentials herbeigeführt. Ein etwa vorhandenes Oxydationsmittel wird je nach seiner Menge und seiner größeren oder geringeren Rk-geschw. den durch die kathodische Komponente erzeugten H_2 mehr oder weniger vernichten. Demgemäß wird bei einem in reichlicher Menge vorhandenen und sehr schnell wirkenden Oxydationsmittel eine Erhöhung des Oxydationspotentials über den ursprünglichen Wert eintreten, im entgegengesetzten Falle bei hinreichender Wechselstromdichte eine Erniedrigung beobachtet werden. Diese Überlegungen finden ebenfalls durch den Versuch ihre Bestätigung. — Ein ähnliches Verhalten wie Pt zeigt Pb und hier kann man den Vorgang verfolgen. Pb-Anoden bilden bekanntlich bei Gleichstrom PbO_2, bei Überlagerung mit Wechselstrom jedoch entsteht $PbSO_4$. Der Wechselstrom wirkt hier in der Weise, daß er das PbO_2 reduziert, wodurch es durch H_2SO_4 leicht angreifbar gemacht wird. Alle Beobachtungen an Pt erklären sich, wenn man annimmt, daß Gleichstrom auf Pt eine sehr dünne Oxydschicht bildet, die gut leitet. Durch die kathodische Komponente des Wechselstroms wird diese Oxydschicht reduziert zu einem niederen Oxyd, welches in dem betreffenden Elektrolyten leicht angreifbar ist. Ähnlich wie Gleichstrom wirkt Oxydationsmittel. Vf. zeigt, wie die einzelnen Beobachtungen mit dieser Annahme vollständig in Übereinstimmung stehen. Zum Schluß teilt Vf. mit, daß Fe sich genau wie Pt verhält, indem es in HNO_3 sich nicht löst, bei Anwendung von Wechselstrom aber die Auflsg. sofort eintritt. Danach wäre es nicht unwahrscheinlich, daß die Passivität des Eisens doch auf einer Oxydhaut beruht, trotz der dieselbe unwahrscheinlich machenden Arbeiten der neusten Zeit.

Carl Hambuechen benutzt die Ventilwirkung des Al, um aus geschmolzenem NaOH mittels Wechselstroms Natriummetall herzustellen.[1] Bringt man eine Al- und eine Fe-Elektrode in geschmolzenes $NaNO_3$ oder NaOH und schickt Wechselstrom hindurch, so wirkt die Al-Elektrode wie in einem Gleichrichter, d. h. läßt Strom nur nach der einen Richtung hindurch. Ist das Al Anode, so geht Gleichstrom erst bei etwa 35 Volt hindurch, Wechsel-

1) Trans. Am. Electroch. Soc. 4. 105—111.

strom etwas früher, bei 20 Volt. Da die NaOH-Elektrolyse nur 4 Volt erfordert, kann man Wechselstrom und eine Al-Elektrode zur Na-Gewinnung verwenden. Die Al-Elektrode in NaOH ist von einem isolierten Diaphragma aus perforiertem Al-Blech umgeben, und dies von der Fe-Kathode. Das Ganze befindet sich in einem Al-Kessel, in welchem das NaOH geschmolzen wird. Bei 9 Volt Wechelstrom soll sich Na in guter Ausbeute (73 %) gewinnen lassen, und zwar soll sich das Na zwischen Al-Elektrode, die durch einen Porzellaneinsatz geschützt ist, und dem Al-Diaphragma anhäufen. Dem Ref. ist nicht ganz klar geworden, wie 73 % Ausbeute möglich ist, denn einmal kann NaOH nach den Untersuchungen von Le Blanc und Brode[1]) überhaupt nur 50 % geben, weil an der Anode $1/_2$ Äquivalent H_2O entsteht und dieses von dem Strom unter H_2-Entw. zerlegt wird; zweitens wird aber der Strom am Al-Diaphragma Na abscheiden und an dem oben angesammelten und mit dem Diaphragma in Kontakt stehenden Na ebensoviel wieder auflösen. Es bildet sich also ein Mittelleiter, und das außen auf dem Diaphragma abgeschiedene Metall bildet sich im Anodenraum, was im allgemeinen die Ausbeute Null zu verursachen pflegt.

Elektrolyse; Metallabscheidung.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der Form der Metallniederschläge. Bekanntlich geben viele Metalle bei hohen Stromdichten und unter besonderen Bedingungen schwammige Niederschläge, unter anderen dagegen nicht. Mit der Frage, wann man schwammige Niederschläge erwarten darf, beschäftigt sich ein Vortrag von H. Danneel[2]. Denkt man sich eine Elektrode mit Höckern und vertieften Stellen, so werden die Stromlinien sich stets den bequemsten, d. h. den Weg mit kleinstem Wid. aussuchen, und sich nach den erhöhten Stellen hin zusammendrängen. Dadurch tritt an diesen Stellen Verarmung an Metallionen ein. Infolgedessen erhöht sich dort die Absch-spannung, der Weg an diesen Stellen ist nicht mehr der bequemste, und der Strom wendet sich den tieferen Stellen zu, bis auch dort Verarmung eintritt, und so fort. Daraus geht hervor, daß bei mittleren Stromdichten die Stromlinien überhaupt keine Stellen der Kathoden besonders bevorzugen können, sondern daß der Überzug stets gleichmäßig sein muß. Wäre das nicht der Fall, so würde man überhaupt niemals gleichmäßige Niederschläge haben können, sondern alle Metalle würden zu kristallinischen Ge-

1) Jahrb. 9. 339. 509. 2) Z. Elektroch. 9. 763—765.

bilden auswachsen. Nun existiert ein Unterschied zwischen einfachen Salzlsgg. und komplexen Salzlsgg., der sich aus folgender Überlegung ergibt: Die Verarmung der Metallionen wird hervorgerufen a) in jeder Lsg. durch Absch. der Metallionen; b) in allen Komplexsalzen durch Anhäufung von Ionen des mit dem Metallsalz die komplexe Verbindung bildenden Salzes, z. B. der CN'-Ionen in $AgKC_2N_2$-Lsgg., wodurch die Konz. der Ag-Ionen dem Massenwirkungsgesetz zufolge zurückgedrängt wird:

$$K^{\cdot} + AgCN' \rightleftarrows K^{\cdot} + Ag^{\cdot} + 2CN';$$

c) durch Fortführung des Metalls durch den Strom, und zwar vorzugsweise an denjenigen Stellen, wo die meisten Stromlinien eintreten; die Fortführung findet bei allen denjenigen komplexen Salzen statt, die das abzuscheidende Metall im komplexen Anion enthalten. Der Verarmung wirken entgegen: 1. die Diffusion: Dieselbe ist dort am größten, wo die Verarmung am größten ist, und wo ferner der größte Diffusionsquerschnitt ist; letzteres ist aber der Fall an den Ecken und Kanten, und daher kommt es (im Verein mit der Verteilung der Stromlinien durch den Elektrolyten), daß die Kanten und Ecken bei der Metallabscheidung bevorzugt werden; 2. die Nachlieferung der Ionen durch Diss.: Solange aber die Diss-Geschw. sehr groß gegenüber der Geschw. der Zu- und Fortführung der Ionen durch die übrigen Erscheinungen ist — und das ist bei allen gut depolarisierenden Stoffen anzunehmen —, hat die Nachlieferung durch Diss. keinen Einfluß auf die Betrachtungen; 3. bei Salzen, die das Metall im Kation enthalten, durch Zuführung von Metall durch den Strom, und zwar vorzugsweise an denjenigen Stellen, wo die meisten Stromlinien eintreten; 4. durch Lokalströme: Sollte die Verarmung an der Elektrode ungleichmäßig eintreten, so würden sich an derselben kurz geschlossene Konz-ketten ausbilden, die die ungleichmäßige Verarmung sofort rückgängig machen würden. In Wirklichkeit sagt dies nichts anderes, als daß die Stromlinien sich nicht ungleichmäßig über die Oberfläche verteilen können.

Hierdurch ergibt sich nun der Unterschied zwischen den komplexen und einfachen Salzen. Bei den komplexen Salzen, die das Metall im Anion enthalten, wirken a, b, c, 1 und 2; dort wird also das Metall am leichtesten gleichförmig ausfallen. Bei Komplexsalzen, die das Metall im Kation enthalten, wirken a, b, 1, 2 und 3. Bei einfachen Salzen a, 1, 2 und 3; bei diesen wird also am leichtesten ungleiche Absch. vorkommen. Ist die Stromdichte so klein, daß die Diffusion Zeit genug hat, Verarmungen auszugleichen, so liegt kein Grund mehr vor, daß die Stromlinien sich nicht die höchsten Stellen

aussuchen. Das Metall gibt große Kristalle. Ist die Stromdichte dagegen zu groß, so daß die Konz. der Metallionen an der Elektrode einen Wert unterschreitet, der das Entladungspotential des Metalles dem des H gleich macht, so bekommt man kleinkristallinisches, durch Mitabsch. von H_2 locker gemachtes Metall, d. h. Schwamm, besonders leicht bei solchen Metallen, die sich mit H_2 leicht legieren. In der Diskussion bemerkt G. Bodländer, daß wahrscheinlich doch auch die Langsamkeit der Neubildung von Metallionen aus dem Komplex eine Rolle spielt.

In einer Arbeit über den physikalischen Charakter von Metallniederschlägen geben C. F. Burgess und Carl Hambuechen[1] einige sehr hübsche Photographien von Metallniederschlägen von Zn, Cu, Fe, Pb, Ni unter versch. Versuchsbedingungen. Die Bilder zeigen, wie außerordentlich das Aussehen der elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle mit den Versuchsbedingungen variiert. Die Gründe, weshalb die Metalle manchmal glatt und manchmal kristallinisch ausfallen, sind nicht in allen Fällen anzugeben, so ist die Tatsache unerklärt, daß ein ganz geringer Zusatz eines anderen Salzes oft das Aussehen vollständig verändert, wie z. B. ein geringer Zusatz von $Al_2(SO_4)_3$ einen Zn-niederschlag sehr verbessert. Eine kleine Menge CS_2 zu einer Versilberungsfl. getan, verursacht einen glänzenden, wie poliert aussehenden Niederschlag. Einen ähnlichen Effekt erhält man, wenn man eine kleine Menge Gelatine zu einem Vernickelungsbade hinzufügt; nimmt man aber zuviel Gelatine, so wird der Nickelniederschlag unbrauchbar. Ferner hat Zimmermann gefunden, daß der Zn-niederschlag aus einer Auflsg. von reinem $ZnSO_4$ in Wasser ein ganz anderer wird wie aus einer $ZnSO_4$-Lsg., die durch Auflsg. von Zn in H_2SO_4 dargestellt ist, wiewohl Temp., Stromdichte, Dichte der Lsg., Säuretiter usw. bei beiden vollständig gleich waren. Ähnliches beobachtet man bei den Fe-Niederschlägen aus Sulfatlsg. Von Wichtigkeit ist auch das Festhaften der Niederschläge, von dem Vff. glauben, daß es von einer spez. Kohäsionswirkung zwischen den beiden Metallen abhängt. Bei einigen Metallen erhält man festere Niederschläge, wenn die Lsg. gegen das Kathodenmaterial eine starke Kohäsion hat. Darauf führen Vff. die Tatsache zurück, daß, wenn man Al in wäss. $CuCl_2$-Lsg. taucht, ein schlecht haftender Niederschlag entsteht, daß dagegen in alkoholischer Lsg. der Niederschlag fest haftet. Nach Ansicht des Ref. dürfte hier aber auch die Oxydationskraft des Lsgs-mittels gegenüber dem Al, d. h. die H-Konz.

1) Elektroch. Ind. 1. 204—207.

eine Rolle spielen. Vff. führen noch eine große Reihe von Einzelheiten an, die durchaus der Aufklärung bedürfen.

In einer anderen Arbeit besprechen C. F. Burgess und Carl Hambuechen das Festhaften der elektrolytischen Metallniederschläge[1]. Die Reinigung ist, wie bekannt, für das Festhaften der Niederschläge das Wesentlichste. Reinigt man aber die Kathoden mit Säuren, so bleiben leicht Säurereste in den Metallporen hängen, entw. dort H_2 und geben zu schlechten Niederschlägen Anlaß. Gut bewährt hat sich eine elektrolytische Reinigung, durch die die anhaftenden Oxyde reduziert und die Verunreinigungen mechanisch abgehoben werden. Man darf das gereinigte Metall nicht der Luft aussetzen, auch nicht ohne Strom in der Fl. liegen lassen. Am besten haften Metalle, welche untereinander leicht Legierungen bilden. Auch ist die physikalische Beschaffenheit der Metalle von Einfluß.

Ein ähnliches Thema behandelt Woolsey Mc A. Johnson in einer Arbeit Bemerkungen über den physikalischen Charakter von Metallen[2]. Er bespricht zunächst den Einfluß der Komplexbildung von Salzen auf die EMK von Metallen in Lsgg. Die bekannte Tatsache, daß das Potential der Metalle gegen ihre Komplexsalzlsg. ein größeres ist als gegen einfache Lsgg. wird z. B. auch durch folgende Tabelle illustriert, die wir wegen der Zahlen wiedergeben.

$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\,n \mid AgCl + n\,KCl \mid Ag$	gab	0,54	Volt
$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\,n \mid AgNO_3 + n\,NH_4OH \mid Ag$ . .	„	0,54	„
$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\,n \mid AgBr + n\,KBr \mid Ag$	„	0,64	„
$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\,n \mid AgNO_3 + Na_2S_2O_3 \mid Ag$ . . .	„	0,84	„
$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\,n \mid AgJ + KJ \mid Ag$	„	0,91	„
$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\,n \mid AgNO_3 + KCN \mid Ag$	„	1,31	„
$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\,n \mid AgNO_3 + Na_2S \mid Ag$	„	1,36	„

Nun haben die komplexen Salze die Eigenschaft, daß die aus ihnen niedergeschlagenen Metalle im allgemeinen kohärenter und glatter sind als die aus gewöhnlichen Lsgg. niedergeschlagenen. Vf. glaubt, daß das hohe Potential an der Elektrode die Ursache ist, indem die Ionen mit größerer Wucht gegen die Kathode geschleudert werden und infolgedessen dort besser haften. Vf. gibt einige Beispiele aus der Technik, die den Vorteil der Benutzung komplexer Lsgg. zeigen. Zum Schluß beschäftigt er sich mit dem bekannten Aufrollen von Nickelniederschlägen. Vf. glaubt, daß das elektrolytische Ni zunächst eine Ni-H-Legierung ist, die sich unter einer sehr starken mol. Spannung befindet. Wie groß diese mechanische Spannung ist, geht

1) J. Physic. Chem. 7. 409—415. 2) Electroch. Ind. 1. 212—214.

daraus hervor, daß elektrolytisches Ni gegen gegossenes Ni bis 0,25 Volt haben kann. Dieser mechanische Zug verliert sich beim Erhitzen und auch mit der Zeit von selber. Wenn man nun starke Ni-Niederschläge machen will, so verliert die erste Lage ihre Spannung, während die äußersten Lagen dieselbe noch haben, und die Folge ist dann ein Aufbrechen und Aufrollen des Niederschlages.

Die kathodische Abscheidung von Blei nimmt zwei versch. Formen an: entweder großkristallinisch in glänzenden Blättern, oder schwammig und kleinkristallinisch in matten Nadeln. K. Elbs und F. W. Rixon[1] fanden, daß bei der Elektrolyse von phosphoriger Säure zwischen blanken Bleielektroden bei geringer Stromdichte die Anode in Lsg. geht und blank bleibt, während sich an der Kathode blätterige Kristalle von Pb abscheiden. Steigert man die Stromdichte, so steigt die Polarisationsspannung, welche erst nur wenige Zehntel Volt betragen hat, in kurzer Zeit auf etwa 1,9 Volt, und gleichzeitig ändert sich das Aussehen von Anode und Kathode, die Anode überzieht sich mit einer dunkelgrauen Schicht, und die Bleiabschgg. auf der Kathode beginnt von da an schwammig zu werden. Zugleich läßt sich von jetzt ab im Elektrolyten Plumbisalz nachweisen. Dieses wurde weiter verfolgt, und es fand sich stets, daß ein Elektrolyt, der an der Kathode blättrig-kristallinisches Blei liefert, sofort Bleischwamm gibt, wenn Plumbisalz zugefügt wird. $PbCl_2$-Lsgg. zwischen Bleikathoden geben stets Plumbichlorid, folglich an der Kathode Bleischwamm; ebenso Lsgg. von Bleiacetat und Natriumacetat in verd. Essigsäure. Läßt man das Na-Acetat fort, so liefert die nunmehr schlecht leitende Lsg. auffälligerweise keinen Bleischwamm, sondern kristallinisches Pb, enthält aber auch kein Plumbisalz. Unterphosphorige Säure, welche ein lsl. Plumbisalz bildet, liefert Bleischwamm. Vff. besprechen die Anwendung ihrer Beobachtungen auf den Akk. Siehe darüber das Kapitel Akk.

Die im vorigen Ref. erwähnte Bleischwammbildung benutzt D. Tommasi[2], um einen für den Akk. brauchbaren Schwamm herzustellen. In einem mit einer Lsg. eines Pb-Na-Doppelacetats und anderer Salze (zur Erhöhung von Leitfähigkeit) gefüllten parallelopipedischen Trog stehen zwei Bleianoden und zwischen ihnen eine rotierende Kathodenscheibe, die nur zur Hälfte in die Fl. taucht. Außerhalb der Fl. befindet sich eine Vorrichtung, die das schwammige Pb von der Scheibe abschabt und aufnimmt.

1) Z. Elektroch. **9**. 267—268.

2) Elektroch. Z. **9**. 260—261; Ecl. el. **34**. 55—56; Bull. soc. chim. (3) **29**. 905—907.

E. Wedekind teilt bei Gelegenheit eines Vortrages über kolloidales Zirkonium[1] mit, daß man durch Elektrolyse von geschmolzenem Zirkonfluoridfluorkalium elementares Zr gewinnen kann, doch läßt sich dasselbe nur schwer von den Zers-produkten des Doppelsalzes befreien.

J. W. Richards (Die Rolle der Bildungswärme von Legierungen bei der Elektrolyse[2]) berechnet die Bildungswärmen der Legierungen Cu_3Al, Cu_2Al, Cu_3Al_2, $CuAl$, Cu_2Al_3, $CuAl_2$. Die ersten fünf Legierungen absobieren Wärme bei ihrer Zers., die letztere erzeugt Wärme. Vf. gibt eine Tabelle über die Wärmen, die frei werden, wenn bei anodischer Polarisation nur das Cu als Cuprosalz in Lsg. geht, oder als Kuprisalz, oder wenn nur Al, oder wenn die gesamte Legierung aufgelöst wird und sich dabei Cuprosalz bildet, oder wenn die ganze Legierung aufgelöst wird und sich Cuprisalz bildet. Die Zahlen geben aber bekanntlich nur einen oberflächlichen Anhalt über die Spannung, die für diese Vorgänge nötig ist.

Das Wesentlichste des Inhalts einer Veröffentlichung von M. Sack, Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation[3], ist bereits im vorigen Jahrb.[4] nach einer anderen Quelle wiedergegeben worden.

E. S. Shepherd stellte elektrolytisch ein konzentriertes Natriumamalgam dar[5]; man bekommt festes Amalgam, bei der gewöhnlichen Methode nicht, oder nur mit Hilfe hoher Spannungen, weil es leichter als das Hg ist und somit an der Oberfläche bleibt. Vf. bringt das Hg deshalb auf den Boden eines Gefäßes aus Diaphragmenmaterial, welches eben in die gesättigte NaCl-Lsg. eintaucht. Es ist auf diese Art leicht, mit geringeren Spannungen festes Amalgam zu erhalten, also etwa 1,5 proz. bei 25°. Weiter läßt sich die Konz. treiben, wenn man das Festwerden durch Erwärmen verhindert. Das eindringende Wasser wird durch Filterpapier fortwährend entfernt, oder das Amalgam durch eine Schicht geschmolzenen Naphthalins geschützt. Vf. erhielt z. B. bei 95° ein 1,6 proz. Na-Amalgam mit 60% Stromausbeute.

Für die Abscheidung von Zink aus Zinkchlorid gelöst in Aceton fand E. H. Patten[6] die Zers-spannung zu 2 Volt; ein starker Reststrom wurde beobachtet. An der Anode bilden sich Chloroform, Chloraceton und andere Alkylchloride, an der Kathode entsteht ein schöner fester Niederschlag von Zn. Die Stromdichte

1) Z. Elektroch. **9**. 930.
2) Electroch. Ind. **1**. 575—576.
3) Z. anorgan. Chem. **34**. 286—352.
4) Jahrb. **9**. 344 ff.
5) J. Physic. Chem. **7**. 29—30.
6) Vortrag vor der Am. Chem. Soc., Electroch. Ind. **1**. 417—419.

war 2,25 Amp. pro Quadratfuß. Bei einer Stromdichte von 40 Amp. wächst das Zn an den Kathodenecken aus. Da bei der Elektrolyse kein H_2 entsteht, und an der Anode kein Chlor, so scheint das Verfahren zur Herstellung von sehr reinem Zink brauchbar zu sein.

Um metallisches Calcium aus alkoholischen Lösungen[1] abzuscheiden, elektrolysiert H. E. Patten gesättigte Lsgg. von $CaCl_2$ in reinem Methylalkohol zwischen Pt-Elektroden. Die Zers-spannung ist 1,7 Volt. Ein sehr starker Reststrom bildet sich aus, und es entsteht eine weiße Decke auf der Kathode. Die Stromdichte ist zu gering, weil der Wid. zu groß ist; wenn man jedoch Wasser hinzufügt, so daß die Stromdichte etwa 0,1 Amp. pro qcm wird, so entweicht H_2, gleichzeitig bildet sich aber eine Schicht von metallischem Ca. Ähnliche Versuche wurden mit Äthylalkohol gemacht, aber hier war eine Metallabsch. nicht zu erreichen, sondern Vf. erhielt stets den weißen Niederschlag von $Ca(OH)_2$. Auch mit Amylalkohol war kein Metall zu erhalten.

H. E. Patten und W. R. Mott bestimmten in einer Arbeit Die Rolle des Wassers bei der elektrolytischen Abscheidung von Lithium aus Lösungen von Pyridin und Aceton[1] die Zers-kurven des LiCl in Pyridin und fanden 4 Volt. Oft jedoch waren die Versuche sehr unregelmäßig und es stellte sich heraus, daß vorhandenes Wasser die Ursache war. Fügt man zu der reinen, wasserfreien Pyridinlsg. eine Spur Wasser hinzu, so bildet sich sofort auf dem bereits abgeschiedenen Li eine braune Decke, die einen großen Übergangswid. verursacht. Vff. geben Zahlen über den Einfluß des Wassers auf den Stromdurchgang. Es gelang den Vff., Li auch aus einer Chloridlsg. in Aceton abzuscheiden. Hier ist es nicht nötig, daß die Lsg. durchaus wasserfrei ist, doch ist es natürlich besser, wenn möglichst wenig Wasser vorhanden ist. Li scheidet sich gleich gut auf Pt, Fe, Al und Cu ab und kann mit dem Messer von der Elektrode heruntergeschnitten werden. Ebenso läßt sich Li bei geringer Stromdichte aus Butylalkohol abscheiden.

In einer anderen Arbeit Über die Abscheidung von Lithium aus verschiedenen Alkohollösungen[1] versuchten H. E. Patten und W. R. Mott Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, mit LiCl als Elektrolyt. Die Lsgg. brauchen nicht sehr wasserfrei zu sein. Bei Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol ist eine hohe Stromdichte nötig, die Zers-spannung beträgt nur 4 Volt. Butylalkohol scheint das beste Lsg-mittel zur Li-Absch. zu sein,

1) Vortrag vor der Am. Chem. Soc., Electroch. Ind. **1.** 417—419.

trotz der verhältnismäßig kleinen Leitf. Allylalkohol- und Glyzerinlsgg. geben keine erkennbare Li-Absch.

Eine Bestimmung der Zersetzungsspannung von Lithium in typischen Lösungsmitteln, besonders solchen mit geringer Leitfähigkeit[1] veröffentlichen ebenfalls H. E. Patten und W. R. Mott. Vff. haben die Zers-spannungen in Nitrobenzol, Anilin, Dimethylanilin, Orthotoluidin, Äthylformiat, Äthylacetat, Diäthyloxalat, Acetessigester, Amylbutyrat, Methylcyanat und Äthylbenzoat gemessen. Es werden aber keine Zahlen angegeben; dieselben sollen in einer späteren ausführlichen Arbeit veröffentlicht werden.

Abscheidung von Natrium aus einer Lösung von Natriumjodid in Aceton[1] erreichten H. E. Patten und M. R. Mott aus einer gesättigten Lsg. von NaJ in trocknem Aceton. Die spezifische Leitf. beträgt 0,231 bei 25°, ein sehr hoher Wert, wenn man bedenkt, daß eine 0,02 n KCl-Lsg. in Wasser nur 0,00277 hat. Die Stromdichte betrug 3,64 und 5,17 Amp. pro qcm. Man muß die Kathode, bevor das Jod von der Anode dorthin diffundiert, aus der Lsg. nehmen oder ein Diaphragma einsetzen. An der Anode entsteht Jodoform, aber nicht genügend, um alles Jod zu binden. Ferner wurde eine NaJ-Lsg. in Pyridin mit einer Stromdichte von 0,0666 Amp. pro qcm. bei 0° elektrolysiert. Zuerst entstand ein silberweißer Niederschlag, bald aber bedeckte sich die Kathode mit derselben Substanz, die man erhält, wenn Na auf Pyridin einwirkt. Das anodische Jod wird nur zum Teil von dem Pyridin aufgenommen. Die Zers-spannung des NaJ in Aceton beträgt 1,4 Volt. Bei 0,706 Volt und $^1/_{100000}$ Amp. bildete sich Jod an der Anode, aber an der Kathode waren keine H_2-Bläschen zu erkennen, wiewohl nach dem Faradayschen Gesetz genügend H_2 hätte entw. werden müssen, um es mit bloßem Auge zu sehen. In einer frischen Lsg. von NaJ in Aceton entsteht zwischen 0,5 und 1,2 Volt nur ein Reststrom. Bei 1,2 Volt geht ein Strom von 0,006 Amp. hindurch, und bei 1,3 Volt entstehen schwache Gasblasen an der Kathode, Jod an der Anode. Außerdem entsteht an der Kathode auch Wasser und die Lsg. wird alkalisch. Vff. glauben, daß erst Na abgeschieden wird und dieses auf das Aceton wirkt.

Alfred T. Weightman bestimmte in einer Arbeit Reduktion von unlöslichen Kathoden[2] an Metallsulfiden die Stromverteilung zwischen kathodischer H_2-Entw. und kathodischer Reduktion der Sulfide unter H_2S-Bildung. Er wundert sich zunächst darüber, daß

1) Vortrag vor der Am. Chem. Soc., Electroch. Ind. 1. 417—419.

2) J. Physic. Chem. 7. 18—28.

das Verhältnis der Stromverteilung nicht übereinstimmt mit den Wärmetönungen, wie denn z. B. die Wärmetönung bei der Bildung von PbS viel größer ist als bei der H_2S-Bildung, und trotzdem das PbS sich kathodisch reduzieren läßt. Er macht die Überspannung dafür verantwortlich, aber es ist wohl richtiger, außer der Überspannung auch den Unterschied zwischen freier und gesamter Energie = gebundener Energie für die Abweichung heranzuziehen. Er ließ Strom von versch. Dichte auf PbS, Cu_2S, NiS, Ag_2S wirken und bestimmte in den Gasen das Verhältnis H_2S zu H_2, sowie in dem Kathodenmaterial von Zeit zu Zeit die Menge des reduzierten Sulfids. Zunächst ist die Stromverteilung zwischen beiden Vorgängen abhängig von der Zeit. Bei Ag_2S und PbS wird im ersten Augenblick nur H_2 entwickelt. Der Prozentsatz des Kathodengases an H_2S nimmt in den ersten Minuten schnell (um so schneller, je höher die Stromdichte ist) zu bis zu einem Maximum. Bei Ag_2S erreicht man fast eine dem Faradayschen Gesetz entsprechende Reduktion, bei PbS 90 %. Nach Erreichung des Maximums bleibt die Stromverteilung eine Zeitlang konst. und fällt dann langsam auf 0 ab, und zwar beginnt der Abfall natürlich um so früher, je größer die Stromdichte war, weil der Abfall ja nur auf einer Erschöpfung des Materials an Sulfid beruht, die bei höherer Stromdichte früher eintritt. Bei NiS fehlt der konst. Teil, bei Cu_2S fehlt der erste ansteigende Ast, d. h. die H_2S-Entw. setzt sofort ein und zwar mit etwa 60 %. Bei PbS gelang es nicht eine vollständige Reduktion hervorzurufen, es blieben etwa 5 % unreduziert. Die Tatsache, daß die Reduktion nicht sofort eintritt, liegt vielleicht daran, daß das frische Erz einen großen Wid. hat, der schnell kleiner wird, in dem Maße, wie das Erz reduziert wird.

Houllevigue hat in einer Arbeit Wirkung des Jod auf dünne Kupferhäute, erhalten durch Ionoplastie[1], Cu-Überzüge auf Glas gemacht, deren Dicke er auf elektrischem, optischem Wege, sowie durch Einwirkenlassen von Joddampf zu bestimmen sucht. Bei dieser Gelegenheit findet er, daß die kleinsten Kupferteilchen, die noch einem chemischen Angriff des Joddampfes zugänglich sind, Dimensionen der Größenordnung 40 $\mu\mu$ haben, so daß ihr Gewicht von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-13}$ mg ist.

Elektrolyse; Vorgänge auf den Anoden.

Metallauflösung. — Die bekannte Tatsache, daß bei der elektrolytischen Auflsg. von Cu- oder Au-Anoden mehr aufgelöst wird als

1) C. r. **137**. 47—50.

dem Faradayschen Gesetz für die Vorgänge Cu $\rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ resp. Au $\rightarrow Au^{\cdot\cdot\cdot}$ entspricht, und daß bei der Auflsg. schwammiges Cu resp. Au entsteht, welches in der Nähe der Anode zu Boden fällt, hat Emil Wohlwill in einer sehr eingehenden Arbeit über das Zerfallen der Anode[1] genauer verfolgt. Zunächst gibt er eine kritische Übersicht über die bisherige Literatur, in welcher die Ansichten über die Ursache des sogenannten „Anodenschlamms“ außerordentlich versch. sind. Da die Absch. von metallischem Cu sofort nach dem Stromschluß beginnt, so kann sie nicht zurückgeführt werden auf eine korrodierende Auflsg. (d. h. Unterminierung der Oberfläche durch den Strom), überhaupt nicht auf irgendwelche Auflockerung des Materials, sondern muß durch Absch. aus den gebildeten Cuproionen nach der Gleichung $2 Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ verursacht sein. Ähnlich verhält sich die Sache beim Gold. Hier entstehen durch den Anodenvorgang Auroionen, die sofort bis zu dem der Rk. zugehörigen Gleichgewicht nach der Gleichung $3 Au^{\cdot} = Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2 Au$ zerfallen. Diese Auffassung des Vorganges wird durch eine Reihe eigner Versuche und durch sehr viele Belege aus der Literatur gestützt. Bekannt ist, daß überall, wo Cu mit $CuSO_4$-Lsg. oder Au mit $AuCl_3$-Lsg. in Berührung kommt, Cupro- resp. Auroionen entstehen, und zwar in um so größerer Konz., je höher die Temp. ist. Nimmt man an, daß unter dem Einfluß des „Entstehungszustandes“ an der Anode dasselbe bewirkt wird, was sonst die höhere Temp. bewirkt, so kann man sich erklären, daß auch über das Gleichgewicht hinaus Oxydulionen entstehen, die aber, sowie sie der Stromwirkung entzogen werden, sofort nach obiger Gleichung zerfallen. Vf. verfolgt diese Vorgänge der Anodenstaubbildung quantitativ. Die staubartige feine Absch., die beim Erkalten heißgesättigter Lsgg. von Cu in $CuSO_4$ erhalten wird, erscheint unter dem Mikroskop als eine Unzahl feiner Kristalle in Form von Stäbchen, während fein verteiltes Cu, wie es bei der Behandlung von Cu_2O mit verdünnter H_2SO_4 entsteht, niemals kristallinisch ist. Der Anodenkupferstaub kann beide Formen annehmen. Will man annehmen, daß die frisch an der Anode entstehende Cuprisulfatlsg. im Hinabfließen Kupferteile chemisch auflöst, so gerät man auf versch. Widersprüche. Man muß also annehmen, daß an der Cu-Anode Cuproionen elektrolytisch in größerer Zahl gebildet werden, als in dem vorhandenen Elektrolyten Bestand haben. Dann muß aber die Menge des gebildeten Staubes mit den Stromverhältnissen in bestimmter Weise variieren, und zwar ist anzunehmen, daß die Zunahme der

---

1) Z. Elektroch. 9. 311–332.

Menge hinter dem Wachsen der Stromdichte zurückbleibt. Die Versuche machten große Schwierigkeiten. Eine Ursache derselben ist, daß sich das Cu je nach der Vorbehandlung versch. verhält. Mit feinem Schmirgel abgeriebenes Elektrolyt-Cu gab bei einem 1. Versuch ca. 10 %, bei einem 2., 3. und 4. Versuch aber nur 5, 4 und 6 %. Setzte man in dieselbe Lsg. wieder neue Cu-Platten, so ergab sich etwa 14 %, so daß es ausgeschlossen ist, daß eine Veränderung der Lsg. die Ursache ist. Bearbeitete man die Platten mit einer Kratzbürste, so gaben sie weniger Anodenschlamm wie geschmirgelte Platten, aber mehr wie vorher gebrauchte, näherten sich aber mehr den letzteren. Danach scheint es, daß die durch die Schmirgelung hervorgerufene Veränderung rückgängig gemacht wird durch die Verwendung als Anode. Wahrscheinlich liegt dieser Unterschied daran, daß infolge der vorherigen Benutzung die Oberfläche eine andere wird und von dem abgeschiedenen Staub mehr so festhält, daß es sich durch einfaches Abspülen nicht gewinnen ließ und sich so der Wägung entzog. Vf. schließt dies aus den Veränderungen der Farbe. Mit einer geringen Staubbildung geht ein Braunwerden der Anode Hand in Hand. Der festgehaltene Staub wird nunmehr wiederum von der anodischen Stromwirkung betroffen; außerdem ist er der rein chemischen Auflsg. durch die Sulfatlsg. weniger zugänglich als der andere, wodurch wiederum eine Komplikation entsteht. Vf. macht nun Auflsg-versuche in verd. H_2SO_4, indem er die vorgenannten Fehlerquellen möglichst zu vermeiden sucht. Als Hauptresultat ergab sich, daß in allen Fällen mit höherer Stromdichte die proz. Abnahme der Staubmenge unverkennbar hervortritt. Eine Gesetzmäßigkeit dürfte vorhanden sein, aber mathematisch schwer zu fassen. Dies ist auch die Ursache, warum an den geschmirgelten Platten die Staubbildung größer ist. Wenn man denselben eine vollkommene Politur erteilt, so nimmt die Staubbildung ganz außerordentlich ab, weil durch das Schmirgeln die Oberfläche des Metalls Risse bekommt und größer wird, durch das Polieren aber die Unebenheiten verschwinden und somit die Oberfläche kleiner wird. Es ist daraus zu schließen, daß sich die Cu-Elektroden durch die anodische Beanspruchung, die ja auch ein Geringerwerden der Staubbildung veranlaßt, glätten. Bei ganz hohen Stromdichten hört aber die Staubbildung nicht auf. Der Säuretiter ist ebenfalls von Einfluß. Je saurer die Lsg. ist, desto mehr Staub bildet sich; doch ist die Zunahme nicht proportional, sondern verzögert. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Staubbildung, wie zu erwarten war, eng mit der Gleichgewichtskonst. zwischen $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ zu-

sammenhängt. In Elektrolyten, wo für den Zerfall von Cuproionen keine Ursache ist, wie z. B. bei den Haloidlsgg., entsteht kein Schlamm, obwohl in einer salzsauren Lsg. das Cu quantitativ als Cupro in Lsg. geht. Merkwürdigerweise bilden geschmirgelte Anoden hier eine Ausnahme, und zwar wird mehr als das Doppelte des Voltameterniederschlages aufgelöst. Da es nicht wahrscheinlich ist, daß diese Auflsg. eine chemische ist, so glaubt Vf., daß das Cu mit noch geringerer Wertigkeit als 1 in Lsg. geht. Die Annahme der Existenz solcher Ionen des Cu steht im Einklang mit der von Rose[1] ausgeführten Darst. eines Kupferquadrantoxyds (Cu_4O). Hierüber dürften aber genauere Untersuchungen nötig sein. In KCN-Lsgg. findet eine Staubbildung überhaupt nicht statt. Vf. bringt außer diesen noch eine große Menge von Einzeltatsachen, die aber im allgemeinen mehr technisches Interesse haben.

In einer Arbeit Beitrag zur Kenntnis der Cu-Cd-Legierungen löste P. Denso[2] solche Legierungen anodisch auf. Es bleibt ein anodischer Schwamm zurück, der stets der Formel $CuCd_3$ entspricht und 18,85 % Cu enthält.

Nach einer Arbeit von W. Esch, Vierwertiges Blei und die Theorie des Bleiakkumulators[3] erhält man bei der Elektrolyse von H_2SO_4 über 1,65 spez. Gewicht bei 50° mit 0,5 bis 1 Amp. pro qdm eine grünlichgelbe Lsg., die gleichzeitig Trisulfatmetableisäure, $H_2Pb(SO_4)_3$, und $Pb(SO_4)_2$ enthält. Beide zerfallen mit Wasser in PbO_2, und umgekehrt gibt PbO_2 mit starker H_2SO_4 dieselbe grüne Lsg. Vf. glaubt, daß beide im Bleiakk. bei der Ladung an der Anode entstehen. (Jedenfalls aber nur in äußerst kleinen Konzz.)

In Fortsetzung der im vorigen Jahrbuch besprochenen Arbeit von Elbs[4] stellten K. Elbs und R. Nübling (Beiträge zur Kenntnis einiger Plumbisalze[5]) einige weitere Salze des vierwertigen Bleis dar. Zur Darst. des $PlCl_4$ in salzsaurer Lsg. stellen sie die Bleikathode in ein Diaphragma. An beiden Seiten desselben befinden sich zwei Bleianoden und auf dem Boden eine Kohlenanode. Der Strom wird so verteilt, daß die Stromdichte an den Bleianoden 0,6 bis 0,8 Amp./qdm, die an der Kohlenanode 4 Amp./qdm beträgt. Bei einer HCl von 1,1 spez. Gewicht und einer Temp. unter 10° erhält man 70 bis 80 % Stromausbeute an H_2PbCl_6. Von dieser Säure wurde das Ammonium-, Pyridin- und Chinolinsalz hergestellt.

1) Pogg. Ann. **120**. 1 (1863).
2) Z. Elektroch. **9**. 507—509.
3) Chemikerz. **27**. 297—298.
4) Jahrb. **9**. 355.
5) Z. Elektroch. **9**. 776—782.

Die drei Salze lösen sich in wenig Wasser ziemlich schwierig, und die Lsg. zersetzt sich in der Wärme schnell. Verd. Alkalilsgg. erzeugen sofort eine Absch. von PbO_2, während Alkalichloridlsgg. und verd. Säuren einen langsamen Zerfall in Bleichlorid und Chlor veranlassen. — Auf ähnliche Weise ein analoges Brombleisalz zu erhalten, gelang nicht. Das von Classen und Zahorski[1] beschriebene Chinolinsalz hat wahrscheinlich die Zus. $2(C_9H_7NHBr)PbBr_2Br_2$. — Eine wäss. Lsg. von jodwasserstoffsaurem Pyridin erzeugt einen graugrünen, kristallinen Niederschlag, aus dem man durch Umkristallisieren gelbe Kristalle von $2(C_5H_5NHJ)PbJ_2$ gewinnt. — Elektrolysiert man H_2SO_4-CrO_3-Lsgg., so bildet sich (vgl. Le Blanc und Bindschedler S. 436) Bleichromat, welches bei höherer Chromsäurekonz. an der Anode haftet, wodurch das Anodenpotential und die Stromdichte steigen und schließlich PbO_2 gebildet wird. Bei mäßig verd. Chromsäure tritt daneben ein Plumbichromat auf, welches aber sogleich der hydrolytischen Spaltung unter Bildung von PbO_2 anheimfällt. Dieser Zerfall wird gehemmt, wenn man die Konz. der Chromsäure noch mehr steigert, und man bekommt eine reichliche Menge Plumbichromat in der Lsg., in der es sich aber unter Bildung von ozonisiertem Sauerstoff spontan zersetzt. Unter geeigneten Bedingungen kann man Bleipyrochromat $PbCr_2O_7$ gewinnen. — Benutzt man Phosphorsäure, so erhält man Plumbiphosphat[2]. Die Lsg. setzt einen braungelben Schlamm ab, der sich allmählich in reines Monoplumbiphosphat $Pb(H_2PO_4)_4$ verwandelt. — Bei Kieselfluorwasserstoff als Elktrolyt geht die Anode glatt in Lsg. Ist die Säure zu konz., so entstehen weiße Wolken des bekannten Salzes $PbSiF_6 + 2H_2O$. Dies bestätigt das Patent von Betts[3] zur Raffination von Pb.

Zerstäubung und Lichterscheinungen. — Franz Fischer behandelt die Ursache der Ventilwirkung und Zerstäubung von Cu-Anoden[4]. Behandelt man einen Cu-Draht anodisch in H_2SO_4 mit einer Spannung von 20 Volt, so zerstäubt der Draht unter singendem Geräusch zu Cu-Staub, und es bildet sich gleichzeitig $CuSO_4$. Schaltet man nicht gleich 20 Volt ein, sondern erhöht die Spannung langsam, so überzieht sich die Anode zunächst mit einem dunkelbraunen Belag von braunem Cu-Staub; bei 4 Volt verschwindet der Belag, er zerstäubt unter Gasentw. und das Cu wird blank. Bei fortschreitender Spannung bildet sich eine feine Haut, und wenn man sich 16 Volt nähert, so überziehen sich die kantigen

1) Z. anorgan. Chem. 4. 100.
2) Jahrb. 7. 217, 266, 321; 9. 355.
3) Z. Elektroch. 9. 23.
4) Ib. 9. 135—137.

Stellen mit rot-schwarzen Strichen, die bei noch höherer Spannung über das Ganze hinwegwachsen. Bei etwa 20 Volt tritt Zerstäubung ein, und die Stromstärke schnellt auf das 50fache herauf. Vf. nimmt an, daß innerhalb der sich zuerst bildenden nichtleitenden Schicht infolge des Übergangswid. eine so hohe Temp. entsteht, daß die in den Poren vorhandene Lsg. ins Kochen gerät und so die Schicht zerstäubt; damit zu gleicher Zeit wird in die Fl. hinein Cuprosulfat geschleudert, welches sich wegen der hohen Temp. in großen Mengen gebildet hat, und welches dann in der kalten Fl. in Cu und Cuprisulfat zerfällt. Daß die hohe Temp. an der Anode vorhanden ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß ein Cu-Zylinder mit Hg gefüllt wurde, in welches ein Thermometer tauchte. Die Temp. des Hg stieg bei der Zerstäubung auf 108°, während der umgebende Elektrolyt kaum ein Grad wärmer wurde. Kühlt man künstlich die Elektrode, so läßt sich das Zerstäuben bis 48 Volt herausschieben. Die Zerstäubung setzt sich fort, weil gleich nach dem Abstoßen der Schicht der ganze Vorgang immer wieder von vorn eintritt. Vf. glaubt, daß auch die bekannte kathodische Zerstäubung seine Ursache in höherer Temp. hat. Um anodische Zerstäubung zu erlangen, muß man ein Metall nehmen, welches bei höherer Temp. Salze von niedrigerer Wertigkeit bildet, und außerdem gehört dazu die Ausbildung eines Übergangswid. Die Erscheinung erinnert an die bekannte Ventilwirkung des Al. Auch hier verschwindet der Schichtwid. allmählich mit wachsender Temp., durch wachsendes Potential wird die Stromstärke und somit die Temp. erhöht, usw., bis die Wasserdampfbildung die Schicht zerstört. Durch innere Kühlung gelang es dem Vf., die Schichtzerblasung in H_2SO_4, wo sie sonst bei 20 Volt auftritt, bei einer Spannung von 220 Volt noch zu verhindern.

Einige hübsche Vorlesungsversuche über Ionenleuchten beschreibt W. von Bolten[1]. Taucht man einen Kohlestab in H_2SO_4 und nimmt so starken Strom, daß sich um den Stab herum eine leuchtende Zone bildet, so wird der Kohlestab glänzend poliert. Nimmt man statt des Kohlestabes ein Metall, so hat die leuchtende Schicht die ganz intensive Farbe dieses Metalles, und es lassen sich auf diese Weise sehr schöne Leuchtwirkungen erzielen. Ähnlich ist es, wenn ein Platinstab in eine Lsg. taucht, dessen Kation ein farbiges Licht ausstrahlendes Metall ist; Strontiumlsgg. gaben z. B. ein grellrotes Licht, usw. Interessant ist, daß diese Beobachtungen zu einem qualitativen Nachweis von äußerst geringen Mengen, z. B.

1) Z. Elektroch. 9. 767 – 771, 913 – 922.

von Tl dienen kann. Selbst ein mehrfaches Ausspülen der Gefäße bringt die grüne Thalliumfarbe nicht zum Verschwinden.

In einer Bemerkung zu dem Artikel erklärt Edm. Hoppe[1], daß diese Beobachtung schon von ihm vorher gemacht ist[2].

Bekanntlich bilden dünne elektrolytische Abschsch. sehr leicht Nobilische Ringe. Wo die Platte verunreinigt ist, z. B. durch fettige Finger, finden sich neue Farbenerscheinungen und eine Störung der Ringe. J. Rieder benutzt in einer Arbeit Galvanotechnik und Photographie[3] diese Erscheinung zur Herst. farbiger Bilder. Er überzieht Ag-Platten mit einer leichten Schicht AgJ, indem er sie in eine Lsg. von Jod in Äther taucht, behandelt die durch Belichtung unter einem photographischen Positiv oder auch durch direkte Belichtung geänderte Platte nach dem bekannten Daguerreotypieverfahren mit Hg und überzieht sie elektrolytisch mit einer dünnen Schicht PbO_2 oder Metall. Das vorher einfarbige Bild erhält dadurch lebhafte Farben. Es ist dem Vf. nicht gelungen, die Farben des aufgenommenen Bildes zu erzeugen, er hofft aber, daß dies bei einer weiteren Durchführung, zu der er auffordert, möglich sein wird.

Bildung unlöslicher Niederschläge. — Die Arbeit von Le Blanc und Bindschedler[4] über die Bildung slsl. Niederschläge an der Anode nach dem Luckowschen Verfahren ist von A. Isenburg in einer Arbeit Über die Bildung schwerlöslicher Niederschläge, speziell des Bleiweißes, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden, sowie über die Ursache unipolarer Leitung[5] fortgesetzt worden. Die Erklärung dafür, daß bei starker Konz. des Fällungssalzes der gebildete Niederschlag an der Anode haftet, bei geringer Konz. jedoch zu Boden fällt, liegt darin, daß der Fällungsvorgang bei starker Konz. zu nahe an der Elektrode stattfindet, während bei geringer Konz. das Fällungssalz in der Nähe der Anode stets verbraucht ist und langsam nachdiffundiert. Vf. untersuchte durch Elektrolyse der Lsgg. von $NaClO_3$ und Na_2CO_3 versch. Zus. die Bleiweißbildung, indem er das verschwindende Karbonat durch Einleiten von CO_2 regenerierte. Er beschreibt die Vorgänge bei den versch. Lsgg. im einzelnen. Ferner wurde das Potential der Elektroden gemessen. Die Klemmspannung steigt mit der Zeitdauer des Versuches enorm an, erlangt z. B. in einer Lsg., bestehend aus $NaNO_3$ und Na_2CO_3 im Verhältnis von 7 : 3, nach etwa 6 Stunden 30 Volt.

1) Z. Elektroch. 9. 805.
2) Elektroch. Z. 1900. 507.
3) Z. Elektroch. 9. 911—913.
4) Jahrb. 9. 355.
5) Z. Elektroch. 9. 275—283.

Der Polarisationsstrom, der mit Hilfe eines Rotationsunterbrechers gemessen wurde, wächst in derselben Zeit von 1,1 bis 3,8 Volt. Das Potential der Kathode bleibt konst., während dasjenige der Anode vollkommen parallel zu der Polarisationsspannung verläuft. Man sieht daraus, daß an dem Ansteigen der Klemmspannung nur zum geringen Teil die Erhöhung der Polarisation schuld ist, zum größten Teil ein Übergangswid. Vf. versuchte, ob ähnliches bei Al-Elektroden in schwefelsaurer Kaliumbichromatlsg. der Fall ist. Er fand eine Badspannung von 31, 33 und 36 Volt, während die Polarisationsspannung gleichzeitig 12,5, 14,2 und 16,5 Volt betrug. Die hohe Polarisationsspannung deutet auf eine kondensatorische Wirkung, indem die beiden Leiter Al und Elektrolyt durch ein dünnes Häutchen auf der Anodenoberfläche getrennt sind, welches als Dielektrikum wirkt. Gleichzeitig bildet sich ein Übergangswid. aus, wodurch der Überschuß der Badspannung gegenüber der Polarisationsspannung erklärt wird. Bildet Seifenlsg. den Elektrolyten, so beträgt die Polarisationsspannung nicht mehr wie 1,1 bis 2,2 Volt, während die Badspannung auf 46 Volt steigt. Hier ist also das hauptsächlich Wirksame der Übergangswid. Vf. bespricht nun die Qualität des Niederschlages. Die Zus. desselben richtet sich nach dem Partialdruck der eingeleiteten CO_2, und je kleiner der CO_2-Gehalt der eingeleiteten Luft ist, desto weniger CO_3 enthält der Niederschlag. Ein reines Bleiweiß läßt sich nur erhalten, wenn sich die Konz. der CO_2 im Elektrolyten in bestimmten Grenzen hält. Vf. findet ferner, daß die von O. und H. Strecker im D.R.P. Nr. 109971 angegebenen Zahlen falsch sind, wo Strecker durch Verwendung versch. Kathodenmaterialien die Badspannung hat erniedrigen wollen.

Hierüber entwickelt sich eine kurze Polemik zwischen O. und H. Strecker[1] einerseits und Isenburg[2] andererseits.

In einer Arbeit über Anodenpotentiale bei Bildung von Bleikarbonat und Bleichromat[3] teilt G. Just eine Reihe von Einzelpotentialen während dieser Vorgänge mit. Die Tabellen zeigen, daß bei geringer Konz. von Na_2CO_3 an der Anode ein reines Bleipotential herrscht. Wird der Gehalt an Na_2CO_3 größer, so steigt das Anodenpotential erst langsam, dann immer schneller, und gleichzeitig steigt die Klemmspannung; ferner setzt sich auf der Anode ein fester Niederschlag ab. Schließlich entw. sich an der Anode O_2 und es treten braune Flecken von PbO_2 auf. Das schließliche Anodenpotential entspricht dem PbO_2. Wäre das Steigen des Potentials

1) Z. Elektroch. 9. 455. 2) Ib. 9. 539. 3) Ib. 9. 547—548.

durch eine Änderung des Vorganges an der Anode hervorgerufen, so müßte es plötzlich stattfinden. Vf. erklärt das langsame Steigen folgendermaßen: Zuerst herrscht ein niedriges Bleipotential von 0,2 Volt, dann setzt sich stellenweise Karbonat ab, die Stromdichte wird dadurch größer, und dadurch steigt das Bleipotential, bis ein Potential erreicht wird, bei welchem PbO_2 entstehen kann. Die hohe Polarisierbarkeit einer sich auflösenden Elektrode durch hohe Stromdichte ließ sich auch an Cu in einer $CuSO_4$-Lsg. nachweisen.

In einer Arbeit über den spezifischen elektrischen Widerstand von nichtmetallischen Leitern erster Klasse[1] teilt P. Ferchland eine Methode mit, mit Hilfe deren sich festes Bleisuperoxyd leicht gewinnen läßt. PbO_2 wird aus einer 25proz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. niedergeschlagen, die durch Eintragen von PbO oder $PbCO_3$ dauernd neutralisiert wird. Anodenstromdichte 5 Amp./qdm. Man erhält einen fast schwarzen, vollkommen dichten, glasglänzenden Niederschlag von großer Festigkeit und solcher Härte, daß Schmirgel ihn nicht angreift. Die chemische Zus. entspricht nicht genau der Formel PbO_2, ist aber sehr konst., indem der Niederschlag etwa 1,5% Wasser enthält, das jedenfalls mit einem Teile des PbO_2 zu einem Hdyrat verbunden ist und erst bei Tempp. über 200° vollkommen entweicht.

E. Mulder faßt in einer Veröffentlichung Selbstzersetzung des Silberperoxydnitrats[2] die früheren Beobachtungen über die Geschw. der Selbstzers. des Silberperoxydnitrats kritisch zusammen.

In einer anderen Arbeit Versuche zur Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Silberseleniat[3] versucht E. Mulder durch Elektrolyse von Ag-Seleniat ein Oxysalz zu erhalten. Wegen der geringen Lsl. des Ag-Seleniats und der leichten Zersetzlichkeit der Selensäure gegenüber anderen Säuren, z. B. HCl, ließ sich voraussehen, daß der Versuch erfolglos bleiben würde, was auch der Fall war. Die Versuche des Vf. dauerten bis drei Tage.

E. Mulder, Über die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd, -dioxyd, -karbonat und -nitrat[4]. Vf. versuchte, ob die Silbersalze durch H_2O_2 verändert werden. Er fand keine Veränderung, woraus geschlossen werden muß, daß die Rk. die sich durch starke O_2-Entw. bemerkbar macht, nur auf einer katalytisch durch das Ag-Salz beschleunigten H_2O_2-Zers. beruht.

1) Z. Elektroch. 9. 670—673.
2) Rec. trav. chim Pays-Bas 22. 385—386; Chem. Centr. 1904. I. 12.
3) Ib. 22. 387; Ib. 1904. I. 12.
4) Ib. 22. 388—400; Ib. 1904 I. 12.

E. Mulder, Über die Strukturformel des sogenannten Silberperoxydnitrats[1]. Tanatar[2] hat einer von ihm gefundenen Verb. Ag_7FO_8 die Konstitution $2\,Ag_3O_4 \cdot AgF$ zugeschrieben, weil eine Verb. von O und F nicht bekannt sei. Aus Analogie gab er dem Silberperoxydnitrat die Formel $2\,Ag_3O_4 \cdot AgNO_8$ Vf. hält die Strukturformel $3\,Ag_2O_2 \cdot AgON_5$ für richtiger und erkennt den Grund Tanatars nicht an, da eine Verb. von F und O nicht ausgeschlossen sei.

In einer Veröffentlichung Über Wolframbronzen stellte Ewald Engels[3] eine Anzahl von Wolframbronzen elektrolytisch dar, bestimmte ihre Zus. und ihre physikalischen Eigenschaften. Er erhielt folgende Bronzen: Natriumbaryumwolframbronze, $2\,BaW_4O_{12} + 3\,Na_2W_5O_{15}$, erhält man durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 1 Mol $Ba_3W_7O_{24}$ mit 1,7 Mol $Na_6W_7O_{24}$ mit 4,5 Amp. und 1,4 Volt; reine Kristalle auf blauer Grundmasse. Kristalle von höherem Ba-Gehalt bekam Vf. nicht, wohl aber eine Bronze mit geringerem Ba-Gehalt, $BaW_4O_{12} + 5\,Na_2W_3O_9$. Mischt man 1 Mol $Ba_3W_7O_{24}$ mit 3 Mol $Na_6W_7O_{24}$, so entsteht zuerst die oben beschriebene, nach einiger Zeit aber die zuletzt genannte Bronze in gelbroten Kristallen auf weißer Grundmasse. Kaliumbaryumwolframbronze: $5\,K_2W_4O_{12} + BaW_4O_{12}$; Vf. konnte nur diese eine bekommen. Man elektrolysiert ein Gemisch von 1 Mol Ba-Bronze mit 9 Mol K-Bronze (und zwar bei beiden die Salze der Säure $H_6W_7O_{24}$). Natriumstrontiumwolframbronzen gibt es wieder zwei, $SrW_4O_{12} + 5\,Na_2W_5O_{15}$ und $SrW_4O_{12} + 12\,Na_2W_3O_9$. Versuchsbedingungen dieselben wie bei der analogen Na-Ba-Bronze. Kaliumstrontiumwolframbronze gibt es nur eine, $SrW_4O_{12} + 5\,K_2W_4O_{12}$. Natriumcalciumwolframbronzen: $CaW_4O_{12} + 5\,Na_2W_5O_{15}$ und $CaW_4O_{12} + 10\,Na_2W_3O_9$. Kaliumcalciumwolframbronze: $CaW_4O_{12} + 5\,K_2W_4O_{12}$.

Verhalten der Aluminiumanode. — Das Jahr hat einige beachtenswerte Untersuchungen über diesen Gegenstand gebracht, der ebenso sehr durch die Auffälligkeit der Erscheinung, wie durch die technische Perspektive, die er bietet (vgl. techn. Teil), wie besonders auch für den Theoretiker dadurch interessant ist, daß er auffällige — wohl nicht nur äußerliche — Analogien zu den Erscheinungen der Passivität, wie sie Eisen-, Nickel-, Chromanoden zeigen, bietet.

In erster Linie ist hier eine Veröffentlichung von W. W. Taylor und J. K. H. Inglis[4] zu nennen. Die Vff. finden, daß Al in verd.

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 405—406; Chem. Centr. **1904**. I. 12.
2) Vgl. Z. anorgan. Chem. **28**. 331; Jahrb. **8**. 317.
3) Z. anorgan. Chem. **37**. 125—151.
4) Proc. Lond. R. Soc. **18**. 301; Phil. Mag. März 1903.

Schwefelsäure, von welcher es nur sehr langsam angegriffen wird, alsbald stürmischem Angriff unterliegt, wenn man wenig Salzsäure oder Chorkalium zufügt. Diesem Verhalten entspricht das des Al als Anode. In einer 1 molaren Lsg. von H_2SO_4, in welcher eine Pt-Kathode sich befand, ließ eine Al-Anode keinen Strom durch, wohl aber, wenn etwas KCl, KNO_3, $KClO_3$ KCNS zugefügt wurde; etwas weniger wirksam erwies sich KBr, unwirksam $NaC_2H_3O_2$. Die Vff. erklären dies dadurch, daß die Oxydhaut, welche sich auf dem Al bei anodischer Polarisation bildet, undurchlässig ist für die Ionen SO_4'' und $Al^{\cdots}$, so daß ein Elektrizitätstransport von Elektrode zu Elektrode bei alleinigem Vorhandensein dieser Ionen nicht möglich ist, daß diese Haut aber durchlässig ist für die Ionen $H^{\cdot}$, Cl', NO_3' usw. Diese Auffassung ließ sich durch Diffusionsversuche direkt bestätigen. Durch ein in Gelatine eingebettetes Aluminiumhydroxydhäutchen[1] diffundierten rasch KCl, KBr, KNO_3, $KClO_3$ und KCNS, langsam dagegen $NaC_2H_3O_2$ und nur sehr langsam K_2SO_4. Aus Mischungen von KCl und K_2SO_4 ließ das Häutchen die Bestandteile verschieden rasch hindurch. In der Tat gelang es den Vff. eine Al-Zelle nachzuahmen, indem sie zwei Pt-Elektroden verwandten, deren eine im Inneren einer 1 molare NH_3-Lsg. enthaltenden, porösen Zelle sich befand, während das äußere Glas $^1/_6$ molare Aluminiumsulfatlsg. enthielt. Durch Diffusion der Lsgg. bildete sich ein Häutchen von Aluminiumhydroxyd in der Zellenwand. Diese Zelle ließ nur schwachen Strom in der Richtung $Al_3(SO_3)_2 \rightarrow NH_3$ hindurch, da weder $Al^{\cdots}$ noch OH' das Häutchen zu durchdringen vermag, dagegen 12 bis 20 mal stärkeren Strom in der entgegengesetzten Richtung. Dasselbe Ergebnis wurde mit Na_2CO_3 statt NH_3 erhalten. Zusatz von KCl zur Na_2CO_3-Lsg. machte der Erwartung entsprechend den Strom in der ersteren Richtung ansteigen, während Zusatz von K_2SO_4 keine Wirkung hervorbrachte. In diesem Falle stieg bei Umkehr des Stromes derselbe sofort auf den 20fachen Wert. Direkte Wid-messungen der Elektrolyten in einem Wid-gefäß, welches durch ein Diaphragma von $Al(OH)_3$ in zwei Hälften geteilt war, gaben allerdings bislang kein befriedigendes Ergebnis. Die Lsl-gschw. von Al bei 85° wurde gemessen (an der entw. Menge H). Zusatz von 2 ccm 4 mol. KCl-Lsg. vermehrte die Auflsg-gschw. in 60 ccm 2 mol. H_2SO_4 um ungefähr das 90fache. Ähnlich wirken KCNS und KNO_3. Keine Beschleunigung verursachen $NaC_2H_3O_2$ und auffallenderweise KBr. — Ref. möchte be-

1) Über die Herstellung dieser Gelatinediaphragmen vgl. Walden, Z. physik. Chem. **10**. 699.

sonders auf die Anologie zwischen dem Verhalten des Al und dem des Fe hinweisen, bei welchem letzteren die Gschw. des Angriffs gleichfalls in eigentümlicher, noch unerklärter Weise durch Neutralsalze beeinflußt wird[1]. Überhaupt ist die Analogie mit den Passivitätserscheinungen, wie sie zuerst Hittorf[2] am Chrom und Eisen beobachtet hat, in vieler Hinsicht so frappant, daß man von jedem Ergebnis auf dem einen Gebiete Förderung für die Erforschung des anderen erhoffen darf. Auch der anodische Angriff des Pb in H_2SO_4-Lsg. wird durch Spuren NaCl, $NaNO_3$, $C_2H_4O_2$, $KClO_3$ u. a. außerordentlich gesteigert, was bekanntlich für die Akk-Technik von großer Wichtigkeit ist. Es scheint, als wenn auch hier das PbO_2-Häutchen auf dem Pb dem Durchgang der SO_4''-Ionen einen spez. Wid. entgegensetzt[3]. Diffusionsversuche scheinen nach obigem auch hier aussichtsvoll.

A. Nodon[4] teilt die Resultate seiner „Untersuchungen an elektrolytischen Ventilen" mit, ohne nähere Angaben zu machen. Als Elektrolyt wurde $(NH_4)_3PO_4$ verwandt. Eine ausführliche Besprechung muß bis zum Erscheinen der Arbeit verschoben werden. Die folgenden Angaben seien hervorgehoben. Die elektrostatische Kapazität der Zelle ist beträchtlieh. Sie erreicht den Wert von 1 Farad pro qcm Al-Oberfläche. Die Dicke der dielektrischen Schicht, welche den Kondensator bildet, ist 10^{-8}, also von mol. Ordnung, wenn man die spez. induzierende Kraft des Dielektrikums = 1 setzt. Die Kapazität spielt beim Arbeiten der Zelle eine ausschlaggebende Rolle. Der Wid. während der Periode der Öffnung oder Zerstörung des Dielektrikums ist etwa 20 bis 100 Ω/qcm, während 6 Ω/qcm der mittlere Wid. der Fl. ist. Die Zelle kann auch zum Gleichrichten von oszillatorischen Entladungen in Luft sowie von Telephonströmen verwandt werden, welche letztere sich, gleichgerichtet, bequem mittels eines empfindlichen Galvanometers messen lassen.

Elektrolyse; Vorgänge im Elektrolyten.

Wie A. Neuburger in einem Vortrag (Beitrag zur Geschichte der Elektrolyse des Wassers[5]) ausführt, ist die allgemein verbreitete Ansicht unrichtig, daß Davy der Entdecker der wahren Elektrolysenprodukte des Wassers sei. Bekanntlich haben 1789

1) Vgl. S. 341.
2) Jahrb. **6**. 153; **7**. 194.
3) Vgl. Liebenow, Z. Elektroch. **7**. 171.
4) C. r. **136**. 445.
5) Vortr. vor dem Verein der Naturforscher u. Ärzte in Cassel; Z. Elektroch. **9**. 893; Ber. chem. Ges. **36**. 3572—3575.

Deimann und Paets van Troostwyk zuerst die Zerlegung des Wassers durch Reibungselektrizität bemerkt. Als die Voltasäule bekannt wurde, hat eine Reihe von Forschern die Beobachtung weiter verfolgt und dabei konstatiert, daß das Wasser an einem (dem positiven Pol) sauer, an dem andern alkalisch wurde. Lange Zeit glaubte man, daß diese sauren und alkalischen Stoffe Zers-produkte des Wassers seien, bis die berühmte Arbeit von Davy bekannt wurde, in der gezeigt wurde, daß die Säure-Alkalibildung den Verunreinigungen des Wassers zuzuschreiben sei. Davy entdeckte dabei die Tatsache, daß alle bisher als unlöslich angesehenen Stoffe doch spurenweise löslich seien. Neuburger hat nun gefunden, daß P. L. Simon[1] bereits 1801 ausgesprochen hat, daß die Zers-produkte des Wassers nur H_2 und O_2 seien, und daß alles andere von Verunreinigungen stammt, während Davy seine berühmten Versuche in Goldgefäßen unter Luftabschluß erst 1806 veröffentlichte.

Über den Vortrag von Neuburger entw. sich eine Diskussion in der Täglichen Rundschau. In derselben teilt R. Kastropp[2] wörtlich die hier in Betracht kommenden Literaturstellen mit. Kastropp sucht aus alten Büchern zu beweisen, daß Simon nur die Bildung der HCl und des NH_3 bei Ggw. tierischer Stoffe entdeckt habe, während Davy der Ruhm bleiben muß, daß er die wahren Zers-produkte entdeckt hat. Edmund Hoppe[3] erklärt, daß er bereits 1884 die Verdienste von Simon in seiner Geschichte der Elektrizität hervorgehoben habe, daß aber sowohl Simon wie auch Nicholson und Carlisle in Ritter 1799 einen Vorgänger gehabt haben, der nicht nur die Wasserzers. durch den Strom gefunden, sondern auch eine mit den heutigen Vorstellungen leidlich vereinbare Theorie aufgestellt hat[4].

Eine Reihe von Versuchen über die Elektrolyse des Wassers nebst zum Teil falschen Erklärungen dazu beschreiben Joseph W. Richards und Walter S. Landis[5]. Nach Besprechung der früheren Arbeiten beschreiben Vff. ihre eigenen Versuche. 1. Zwei Pt-Drähte wurden in eine Kapillare gesteckt, zwischen sich Na_2SO_4-Lsg., die durch Kochen von Gasen befreit war. Wenn die Kapillare zugeschmolzen war, gaben 3 Volt keinen Strom; war sie aber offen, so begann der Strom mit 0,3 Volt, bei 1,6 Volt entstand H_2 an der Kathode. (Der Grund der Erscheinung liegt darin, daß schon 35 Atmosphären Druck genügen, um das Entladungspotential des $H^{\cdot}$ um 2 Volt zu

1) Gilb. Ann. 8. 41 und 492 (1801).
2) Z. Elektroch. **10**. 38—40.
3) Physik. Z. **4**. 865.
4) Gilb. Ann. **2**. 80 (1799).
5) Trans. Am. Electroch. Soc. **3**. 105—131, **4**. 111—126.

erhöhen.) 2. „Destilliertes Wasser wurde in einer Pt-schale gekocht und dann zwischen zwei Pt-Elektroden gebracht. Das Galvanometer im Stromkreis hatte 0,07 Mikroampere Empfindlichkeit. Kein beobachtbarer Strom ging durch, wenn man mit der Spannung auf 3 Volt heraufging. Mit 1 Volt Potential quer durch die Elektroden (across the electrodes) wurde Knallgas in der Mitte zwischen den Elektroden entw.; der Strom ging bis zu mehreren Mikroampere hindurch.“ (Ref. hat diesen Versuch, der hier wörtlich wiedergegeben ist, nicht verstanden.) 3. Wärmewert der Zers.: H_2SO_4 erhielt durch 0,51 Ampere und 18,1 Volt pro Sek. eine Temp-erhöhung von 0,0183°. Die in ihr entw. Wärme betrug, berechnet aus der Wärmekapazität, 2,021 g-cal. Den 18,1 Volt und 0,51 Amp. entsprechen 2,206 g-cal, also wurden für die Zers. 0,185 g-cal gebraucht; das macht bei 0,51 Amp. 1,51 Volt. (Vff. haben die Wärmeausstrahlung und spez. Wärme der Gase vernachlässigt. Rechnet man diese zu nur 2,4 %, so ergibt sich statt 1,51 Volt nur 1,11 Volt.) 4. Zersspannung, durch die Gegen-EMK gemessen: Vf. elektrolysierten und ließen dann die EMK langsam abnehmen. Bei 1,5 Volt war der Strom Null. 5. Mikroskopische Beobachtung der Gasentw. ergab die erste Gasblase bei 1,5 Volt. 6. Aufnahme der Zers-kurven ergab, je nach der Schwefelsäurekonz. und Entfernung der Elektroden, Zerspunkte bei 1,45, 1,2, 2, 2,35 und 1,7 Volt, zuweilen auch gar keinen. 7. Reststrom: Daß Danneel für den durch gelöste Gase transportierten Reststrom zu große Werte erhielt, liegt darin, daß er nicht lange genug beobachtet hat. Die Konst. ist nach 4 Tagen noch nicht erreicht, der Strom sinkt dann noch innerhalb 70 bis 80 Tagen oft auf den 50. Teil. Bigelow erhielt so unter Umständen, für die sich der Strom zu 0,105 Mikroampere berechnet, 0,088 Mikroampere. Damit ist bewiesen, daß das Faradaysche Gesetz auch für Restströme gilt, da es der Formel zugrunde liegt; das ist aber nie bezweifelt worden. — Vff. betonen zum Schluß, daß die Thomsonsche Regel für Wasser gilt, und daß die Zers-spannung des letzteren 1,51 Volt beträgt. Da aber dieser Befund mit allen bisherigen Beobachtungen anderer Forscher nicht übereinstimmt und die Hauptstütze in dem Versuch liegt, bei dem 2,4 % Versuchsfehler ausreichen, um die richtige Zers-spannung (etwa 1,11 Volt) zu ergeben, die wahrscheinlichen Versuchsfehler aber bis 10 % betragen dürften, wird es wohl besser sein, bei der bisherigen Annahme zu bleiben, daß die Helmholtzsche Gleichung auch für diesen Fall richtig ist.

In der zweiten Mitteilung beschreiben Vff. Versuche, nach denen unter Umständen die Elektrolyse von H_2SO_4 mit sehr kleinen

Stromstärken und sehr großen Widd. dem Ohmschen Gesetz gehorcht. Sie fanden bei versch. Versuchen an H_2SO_4 in einer Kapillare, die von den erweiterten Elektrodengefäßen begrenzt wurde, das Ohmsche Gesetz bestätigt zwischen 0,5 und 3 Volt, d. h. die Kurve Amp./Volt war eine von Null aufsteigende Gerade. Bei sämtlichen Versuchen wurde aus Volt/Amp. der Wid. berechnet. Meist ergab sich vollkommene Übereinstimmung zwischen den Werten und dem aus Länge und Querschnitt der Kapillare berechneten Wid., und zwar so gut, daß Vff. annähernd den spez. Wid. der Fl. daraus berechnen konnten.

Konz. des H_2SO_4 . . .	0,1	1,0	10,0	30,0
spez. Wid. (Vff.) . . .	202,7	22,05	2,74	1,354
„ „ (Kohlrausch)	196,9	21,93	2,56	1,358

Einige weitere Beobachtungen über den zeitlichen Abfall des Reststromes und den Polarisationsstrom erklären Vff., nehmen aber zur Erklärung die Zers-spannung von 1,5 Volt zur Hilfe, die bekanntlich unrichtig ist. Eine interessante Beobachtung ist noch folgende. Wenn der Reststrom nach längerer Zeit konst. geworden ist und man die Elektroden herausnimmt und glüht, so findet man, wenn man sie wieder einsenkt, denselben Wert wie kurz vor dem Glühen, nicht den höheren Wert gleich nach Stromschluß. Es ist das ein Beweis, daß der Reststrom hauptsächlich auf Vorgänge im Elektrolyten, wenig auf die in den Elektroden zurückzuführen ist, wie die von Danneel ausgerechnete Nernstsche Theorie ja auch annimmt.

In der Diskussion macht Hering folgende Bemerkungen: Richards und Landis haben zur Berechnung des Wid. den Strom gewählt, der 7 Sek. nach Stromschluß vorhanden war; nun ist gleich nach Stromschluß der Reststrom höher, später ist er kleiner, woraus sich ein kleinerer, bezw. größerer Wid. berechnen würde. Der Wid. ist also eine Funktion der Zeit, folglich die Übereinstimmung mit der Ausmessung der Röhre zufällig. Richards antwortet, daß der Strom zwar zuerst etwas höher sei, aber nur wenige Proz., so daß der Fehler bei der Berechnung des Wid. auch nur wenige Proz. betrug. Reed wendet sich gegen den Begriff der Überspannung. Je nach den Elektrodenmaterialien sei die Zers-spannung des H_2O versch.; so habe er zwischen Bleielektroden mit 0,5 Volt Gasblasen an der Kathode erhalten. Gahl belehrt ihn darüber, daß das keine Kunst sei, daß man z. B. mit einer Zn-Anode bereits Gasblasen an der Kathode bekommt mit Spannungen unter Null. — Rf. glaubt, daß die Beobachtungen von Richards alle sehr einfach zu erklären sind, wenn man berücksichtigt, daß es von den von ihm benutzten Strömen,

wenige Milliontel Ampere, nicht zu verlangen ist, daß sie die Elektroden zu einem bemerkbaren Grade polarisieren. Die Polarisation besteht unterhalb der Zers-spannung in der Gasablagerung auf den Elektroden, so daß diese aus Pt- zu Gas-Elektroden werden, bis zu einem Druck, der der angewandten EMK entspricht. Dieser Polarisation wirkt die Diffusion der Gase in das Pt und in die Fl. hinein entgegen. Richards hat gearbeitet wie jemand, der einen Topf mit einem fingerdicken Loch mit aus einer Kapillare fließendem Wasser füllen will und sich wundert, daß ebensoviel aus- wie einläuft. Diese kleinen Ströme polarisieren die Elektroden überhaupt nicht, die Polarisation diffundiert fort, folglich muß der Strom dem Ohmschen Gesetz gehorchen. Dazu kommt noch, daß Richards Elektroden wahrscheinlich mit Luft, also O_2 zu $^1/_5$ Atm. gesättigt waren, der zunächst auf der Kathode zu verbrauchen war, so daß Richards zuerst ein Sauerstoffvoltameter hatte. Darauf weist auch die Beobachtung hin, daß der Reststrom langsamer abfiel, wenn die Elektroden groß waren. Ist der Reststrom konst., so enthalten die an den Enden des kapillaren Diffusionszylinders befindlichen erweiterten Elektrodenräume H_2 und O_2 in einer solchen Konz., wie der angewandten EMK entspricht. Nimmt man die Elektroden heraus, glüht sie und setzt sie wieder ein, so werden sie schnell durch die Fl. auf den vorherigen Wert polarisiert, d. h. man beobachtet wieder einen Reststrom von derselben Größenordnung wie vordem.

Bekanntlich scheidet sich bei der Elektrolyse sehr konz. H_2SO_4, wie schon Simon (1801) fand, kathodisch neben H_2 auch S und H_2S ab. E. Gehrcke[1] (Über die Elektrolyse der Schwefelsäure bei großer Stromdichte) bekam auch aus verd. Säure bei gewöhnlicher Temp. diese Produkte, wenn er eine sehr kleine Elektrode nahm, die als Wehneltunterbrecher wirkt. Wahrscheinlich hat man es hier mit der Wirkung von Funken zu tun, vielleicht ist auch die Temperhöhung an der Unterbrechungsstelle die Ursache, daß das Kathodenprodukt S und H_2S wird.

S. Tanatar verfolgte die Zers. des Hydroperoxydes durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff[2]. Vf. ist der Ansicht, daß H_2O_2 bei der Elektrolyse nicht direkt, sondern nur auf dem Umwege über Persulfat, Perkarbonat, Perborat usw. gebildet wird. Er stützt jetzt diese Ansicht durch den Nachweis, daß bei der Elektrolyse H_2O_2-haltiger H_2SO_4 das H_2O_2 sowohl anodisch wie kathodisch zerstört wird:

$$H_2O_2 + H_2 = 2\,H_2O \text{ und } O_2 + 2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + 2\,O_2.$$

1) Physik. Ges. **1903**. 263—266. 2) Ber. chem. Ges. **36**. 199—202.

Er schaltete zwei Voltameter, mit und ohne Superoxyd, in denselben Stromkreis und bestimmte die Gasentw.

Das H_2O_2 enthaltende Voltameter enthielt in %		ergab in ccm		Voltameter mit H_2SO_4 ergab		Dauer Minuten
$H_2SO_4 = 15$	$H_2O_2 = 1,5$	$O_2 = 8,5$	$H_2 = 8,5$	$O_2 = 5$	$H_2 = 10$	5
15	1,5	12	11	7,5	15	7,5
15	3	12	3,5	6	12	11
15	3	18	4,5	9	18	11
15	3	25	5,5	12	25,5	11
15	6	15	0,1	7	15	10
15	6	10	0	4,9	10	7
$HNO_3 = 25$	3	11	5	5	10,5	20
25	3	19	7	9,5	20	15
20	5	9	0	4,5	9	30
20	3	9	0	4,5	9	30
NaOH[1] = 5	3	5	0	2	4	15
5	3	2,3	0	0,7	1,3	5

Diese interessanten Versuche ergeben, daß in schwefelsaurer Lsg. schon von der Konz. 3 % H_2O_2 ab die O_2-Ausbeute die doppelte ist, daß also der anodische Verlauf nach obiger Formel quantitativ dem Faradayschen Gesetz entspricht, während die Reduktion erst bei 6 % H_2O_2 quantitativ wird. Daß nicht die H_2SO_4 die Zers. verursacht, zeigen die Versuche mit HNO_3 und NaOH. Ozon wirkt auf die H_2O_2-Lsg. nicht ein. In sehr konz. H_2SO_4 (1 bis 2 Vol. H_2O auf 2 Vol. H_2SO_4) entsteht jedoch nach Richarz und nach Berthelot H_2O_2. Es wurden deshalb die gleichen Versuche mit sehr starker H_2SO_4 wiederholt, und ergaben als Resultat, daß die starke Säure das H_2O_2 schützt, besonders vor der Oxydation. Je größer die Elektrodenoberfläche, desto stärker die Wirkung der Gase; hohe Stromdichte vermindert sie.

Wir haben aus dem vorigen Jahre die Besprechung einer Arbeit von Theodor Åkerberg (Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure, ein Beitrag zum Studium der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit bei einem sekundären Prozesse) nachzuholen[2]. Es handelt sich um die Bestimmung der Verteilung des elektrischen Stromes zwischen der anodischen O_2-Entw. und Reduktion der Oxalsäure. Siegrist[3] hat gefunden, daß in einem $H_2SO_4 + CuSO_4$-Gemisch bei großen $CuSO_4$-Konzz. Cu-Absch. dem Faradayschen Gesetz gehorcht, bei kleinen Cu-

1) Wegen spontaner Zers. korrigiert.
2) Z. anorgan. Chem. **31**. 161—190. 3) Jahrb. **8**. 300.

Konzz. dagegen der kinetischen monomol. Formel $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$, wo a die Anfangskonz. und x die Konz. zur Zeit t ist. Einen ganz ähnlichen Verlauf der Kurve findet Åkerberg in dieser Arbeit. Zunächst ergab sich, daß an blanken Pt-Elektroden die Oxalsäure so gut wie gar nicht zersetzt wird, wohl aber an platinierten. Daraus zieht Vf. den Schluß, daß die Rk. ein sekundärer Vorgang, d. h. daß die Oxalsäure chemisch durch den Anodensauerstoff zersetzt wird. Bei großen Oxalsäurekonzz. erfolgt die Zers. nach dem Faradayschen Gesetz, und zwar bei niederer Stromdichte am genauesten. Von einer gewissen Verd. ab folgt sie aber der oben für $CuSO_4$ angegebenen monomol. Gleichung. Zwischen beiden findet ein ziemlich scharfer Übergang statt, der bei geringerer Stromdichte später eintritt. Vf. schließt daraus, daß die Rk. monomol. ist, und also der Sauerstoff nicht als O_2 sondern als O reagiert nach dem Schema

$$HOOCCOOH + O \rightarrow 2CO_2 + H_2O.$$

Die Konst. k ist von der Stromdichte unabhängig, woraus wiederum geschlossen wird, daß die Reduktion chemischer und nicht elektrolytischer Natur ist. Zwischen 15° und 55° ändert sich die Rk-Gschw-konst. ungefähr proportional der Temp. Nach Ansicht des Rf. ist an diesem interessanten Versuch zu berücksichtigen, daß es durchaus noch nicht feststeht, ob die für homogene Mischungen gültigen Formeln, aus denen man die Ordnung der Rkk. ableiten kann, auch für inhomogene Systeme gelten, und ob nicht hier die Diffusionsgschw. von maßgebender Bedeutung ist. Leider gibt Vf. bei den versch. Messungen nicht überall die Potentiale an, und man kennt auch nicht das Oxydationspotential der Oxalsäure. Es ist sicher, daß unter Berücksichtigung des Oxdationspotentials und der durch den entstehenden O_2 hervorgerufenen Polarisation sich eine Theorie ableiten läßt, aus der der Verlauf der Kurven berechenbar ist.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit der Reduktion von Nitrat zu Nitrit. Wolfg. Johannes Müller teilt in einer vorläufigen Veröffentlichung zur Frage der elektrolytischen Darstellung von Nitriten aus Nitraten[1] mit, daß er mit amalgamierter Cu-Kathode die beste Ausbeute an Nitrit bekommen hat, wenn er eine heißgesättigte Nitratlauge bei 80—90° elektrolysierte. Die Ausbeuten sind in der ersten Zeit hoch, 85—92%, je nach Umständen. Wenn aber 50% Nitrit vorhanden ist, so wird die Aus-

1) Z. Elektroch. 9. 978.

beute recht klein, sinkt bis unter 40%. Danach scheint es ausgeschlossen, mit einigermaßen guter Ausbeute bis über etwa 60% Nitrit aus Nitrat durch Elektrolyse zu erhalten. Eine Trennung von beiden durch fraktionierte Kristallisation gelang dem Vf. nicht.

Über dasselbe Thema haben Erich Müller und Julius Weber in einem Beitrag zur Darstellung von Nitrit durch elektrolytische Reduktion wässeriger Nitratlösungen[1], ein mit gewohnter Sorgfalt und Vollständigkeit ausgeführte Arbeit veröffentlicht. Dieselbe wird eingeleitet von einer Literaturzusammenstellung, die wir hier wiedergeben.

Die ersten, die sich mit der elektrolytischen Reduktion der HNO_3 beschäftigten, Schönbein[2] und Brewster[3], begnügten sich damit, die Bildung von HNO_2 und NH_3 nachgewiesen zu haben. Die späteren Versuche von Gladstone und Tribe[4], von van der Plaats[5], Zorn[6] und Tanatar[7] waren mit der bestimmten Absicht angestellt, Hyponitrit herzustellen. Zorn variierte die Versuchsbedingungen, und nahm statt des Pt, mit dem Gladstone und Tribe, sowie van der Plaats nichts erreicht hatten, Hg als Kathode, und erhielt Hyponitrit neben Hydroxylamin und Ammoniak. Hiermit war ein Einfluß des Elektrodenmetalles festgestellt. Derselbe trat auch hervor in der quantitativen Bestimmung der HNO_3 durch elektrolytische Überführung in NH_3 nach Luckow[8], Vortmann[9] und Ulsch[10], da diese Bestimmung nur an Cu-Kathoden glatt von statten geht. Diese Kathoden bedürfen wieder einer gewissen Vorbereitung, und es wird hierdurch in diesen Arbeiten zuerst erkannt, daß außer seiner spez. Natur auch die Vorgeschichte des Metalles für den Verlauf der Reduktion etwas zu sagen hat. Mit dem systematischen Studium des Einflusses der Stromdichte, der Konz. der zu reduzierenden Verb. (resp. der Temp.) beschäftigen sich Ihle[11] für HNO_3 und Ber Suler[12] für die Nitrite, und über den spez. Einfluß gewisser als Kathode verwendeter Metalle haben Zechlin[13] für Nitrit

1) Dissert. Weber, Zürich 1903; Z. Elektroch. **9**. 955—967.
2) Ann. Phys. u. Chem. **47**. 563, (1839).
3) Archive de Genève N. S. **26**. 60.
4) Berl. Ber. **11**. 400 u. 717, (1878).
5) Dissert. S. 11 (1877).
6) Berl. Ber. **12**. 1509 (1879); Jahrb. **8**. 323; vgl. auch Div. Jahrb. **8**. 323.
7) Berl. Ber. **29**. I, 1039 (1896).
8) Z. analyt. Chem. **19**. 11 (1880).
9) Berl. Ber. **23**. 2798 (1880).
10) Z. Elektroch. **3**. 546; Jahrb. **4**. 126.
11) Z. physik. Chem. **19**. 572; Jahrb. **3**. 38.
12) Z. Elektroch. **7**. Heft 59 u. 60 (1901); Jahrb. **8**. 323.
13) Dissert. Berlin 1899; Jahrb. **8**. 323.

Tafel[1] für HNO_3 umfangreiche Untersuchungen angestellt. Letzterer beschenkte dabei die Technik mit einem guten Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin[2]. Dem Wesen der spez. Metallwirkung an der Kathode suchte E. Müller[3] nachzugehen, indem er den Einfluß des Kathodenpotentials beachtete.

Vff. stellen die Frage, ob die technische Nitritgewinnung durchführbar ist. Darüber existieren zwei Patente (Franz. Pat. Nr. 264711 vom 6. März 1897[4] und Patentanmeldung von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron C 10269 vom 21. April 1902). Die Patentanmeldung erklärt das im französischen Patent empfohlene Fe für ungeeignet, da es NH_3 liefere. Statt dessen wird Cu genommen; aber die Behauptung, daß am Cu gar keine NH_3 entsteht, ist unrichtig. — Die Frage ist, ob und wie sich die Nitratreduktion beim Nitrit aufhalten läßt. Vorversuche mit versch. Kathodenmaterialien und unter versch. sonstigen Bedingungen ergaben durchaus unregelmäßige Werte, nur zeigte sich, daß Pt und Cu sich sehr versch. verhalten, indem ersteres viel NH_3 und wenig $NaNO_2$ liefert, letzteres umgekehrt. Um den Gründen der Unregelmäßigkeit beizukommen, wurde während der Elektrolyse mit Hilfe eines dicht an die Kathode herantretenden Hebers das Kathodenpotential gemessen. Die in folgendem angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die Dezinormalelektrode als Nullmarke (s. Fig. 35, S. 313). Die Stromstärke blieb stets $^1/_{10}$ Amp. Stromdichte war ungefähr 0,0061 Amp./qcm, Temp. 1—4°. Da in der Kathodenlsg. Alkali entsteht, wurde sie von vornherein 0,1 alkalisch gemacht. Zunächst ergab sich, daß das Kathodenpotential während des Versuches zuerst schnell, dann langsam sich einem Maximalwert nähert, und daß bei aufeinander folgenden Versuchen stets versch. Werte für das Maximum erhalten werden. Es ist das dieselbe Erscheinung, die Förster und Frießner[5], ferner Förster und Müller[6] in anderen Fällen gefunden haben, nämlich ein starker Einfluß der Vorgeschichte und der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode. Die Kurve wurde aufgenommen in Sulfat, welches nicht depolarisiert, ferner in Nitrat und drittens in Nitrit. Vff. fanden, daß an glattem Pt die Nitratkurve sich nicht so weit von der Sulfatkurve entfernt wie beim Cu, woraus zu schließen ist, da die Sulfatkurve das Potential der H_2-

1) Z. anorgan. Chem. **31**. 289; Jahrb. **9**. 366, 473.
2) D. R. P. Nr. 137697.
3) Z. anorgan. Chem. **26**. 1; Jahrb. **8**. 292, 320.
4) Mon. Scientif. choix des brevets **1898**. 39.
5) Ber. chem. Ges. **35**. 2515 (1902); Jahrb. **9**. 371.
6) Z. Elektroch. **8**. 529; Jahrb. **9**. 330.

Entw. gibt, daß im Nitrat am Cu die H_2-Entw. durchschnittlich viel geringer ist als am glatten Pt. Während am glatten Pt die Nitritkurven erheblich niedriger liegen als die Nitratkurven, d. h. erstere bei niedrigerem Potential einer Reduktion unterliegen, beim glatten Cu aber nicht, so ist am glatten Pt eine reichlichere Nitratreduktion zu NH_3 zu erwarten, als am Cu. Der Versuch bestätigte dies:

	$NaNO_2$	NH_3	Verlust
Glattes Pt	ca. 28 %	ca. 50 %	ca. 20 %
Glattes Cu	„ 67,3 „	„ 30,3 „	„ 2,4 „

Um nun unabhängig von der Oberflächenänderung der Elektrode zu sein, wurden schwammige Metalle genommen; Fig. 49 und 50

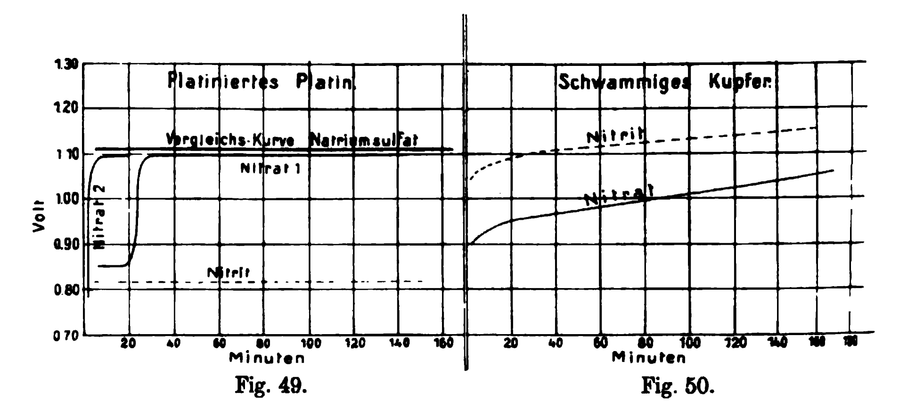


Fig. 49. Fig. 50.

zeigen die Ergebnisse. Zunächst sieht man, daß an platiniertem Pt weder die Na_2SO_4-Kurve, noch die Nitritkurve das zeitliche Ansteigen des Kathodenpotentials zeigen. Dahingegen haben die Nitratkurven einen merkwürdigen Verlauf. Das Potential ist zuerst sehr niedrig und schnellt nach kurzer Zeit plötzlich bis auf 1,10 Volt herauf. Der erste niedrige Teil ist versch. lang. Der Sprung ist von einer plötzlich eintretenden H_2-Entw. begleitet, ähnlich wie Förster und Müller[1] an der Anode in einer verd. KJ-Lsg. gefunden haben, wo ebenfalls mit einem sprunghaften Anstieg eine plötzliche O_2-Entw. Hand in Hand geht. Der Unterschied zwischen glattem Pt und platiniertem Pt liegt darin, daß an letzterem die Nitritkurve weiter entfernt liegt von der Nitratkurve, so daß hier Nitrit viel stärker depolarisiert als Nitrat. Die Folge ist, daß die Reduktion des Nitrats am platinierten Pt vorzugsweise zu NH_3 führt. Da die Nitratkurve der Sulfatkurve sehr nahe liegt, so besteht der wesentliche Anteil

1) Z. Elektroch. 9. 535.

der Stromarbeit beim Nitrat in H_2-Entw. Umgekehrt liegen die Verhältnisse am schwammigen Cu. Hier liegt die Nitratkurve tiefer, d. h. in äquimol. Lsgg. depolarisiert Nitrat stärker als Nitrit. Bei einem länger durchgeführten Versuch schneiden sich hier die beiden Kurven, so daß später auch NH_3 auftritt. Folgende Tabelle zeigt die Ausbeute bei platiniertem Pt mit einer Strommenge, die 2,27 g Cu niedergeschlagen hatte, sowie am schwammigen Cu, wo die angewandte Strommenge 2,35 Amp.-Stunden betrug.

	$NaNO_2$	NH_3	H_2	Verlust
Platiniertes Pt	1,99	11,26	86,18	0,57
Schwammiges Cu	81,52	18,28	—	0,2

Die Eigenschaft des schwammigen Cu, daß nach längerer Zeit die Nitratkurve über die Nitritkurve hinausgeht, läßt sich verhindern, wenn man das Potential unter 1 Volt hält und zwar von Zeit zu Zeit die Kathode umpolarisiert. Ein Versuch ergab, daß man auf diese Weise kein NH_3 bekommt, dagegen eine Nitritausbeute von 96 %. Vff. versuchten nun noch, ob sich die Nitritgewinnung technisch durchführen läßt. Das günstigste Resultat in bezug auf Strom- und Stoffausbeute erhielten sie bei einer Lsg. von 2,27 g Mol. $NaNO_3$ pro Liter, die in bezug auf Alkali 0,1 n. war. Die Stromdichte betrug 0,0025, Dauer der Elektrolyse 41 Std. 66,3 % des vorhandenen Nitrats waren umgewandelt, und dabei eine Stromausbeute von 90,82 % $NaNO_2$, 2,86 % NH_3, und 6,32 % Verlust erzielt. Aus versch. Gründen ist aber trotz dieser guten Stromausbeute die technische Nitritgewinnung durch Elektrolyse schwierig. Zunächst sind die Lsgg. zu verd. Nimmt man konz. Nitratlsgg., um auf konz. Nitritlsgg. hinzuarbeiten, so bekommt man zwar immer noch 80 % Stromausbeute, aber stark verminderte Materialausbeute. Ferner muß man mit kleiner Stromdichte arbeiten. Bei höherem Nitritgehalt beginnt auch am Cu die NH_3-Bildung. Die Nitritionen wandern durch das Diaphragma zum Teil in den Anodenraum und schließlich kommt vom Anodenraum her stets Säure, die zum Teil neutralisiert wird, zum Teil aber salpetrige Säure frei macht. Solange Luftsauerstoff zugegen ist, entsteht NO_2; ist aber der Luftsauerstoff verbraucht, so entweicht aus der Zelle ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoff, die also beide nicht als Produkte der direkten elektrolytischen Reduktion anzusehen sind.

In dem nun folgenden theoretischen Teil entw. Vff., indem sie die Gleichung

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chemische Kraft}}{\text{chemischen Widerstand}}$$

auf jeden einzelnen Vorgang anwenden, ähnliche Anschauungen über den Einfluß des Potentials und des chemischen Wid. wie Ref.[1], und schließen daran Betrachtungen an über die Natur des Rk-Wid. in den vorliegenden Fällen. Die Versuche der Vff. machen die Annahme nötig, daß in Cu ein katalytischer Stoff wirksam ist, der dem Pt fehlt oder bei ihm wesentlich geringer ist. Vff. beobachteten, daß bei der Nitratelektrolyse die Kupferkathode schwarz wurde, was bei der des Nitrits nicht in gleichem Maße der Fall war. Dies führt auf die Vermutung, daß das Kupfer rein chemisch ohne Strom Nitrat reduzieren kann. Versuche bestätigten diese Vermutung, und zwar bildet sich in einer alkalischen Lsg. Nitrit, dagegen in einer neutralen bei hoher Temp. reichliche Mengen NO und NH_3. Vff. glauben, daß diese Eigenschaft des Cu die Ursache der katalytischen Beschleunigung ist. Man kann sich die katalytische Reduktion bei der Nitratelektrolyse folgendermaßen denken:

$$NO_2(OH)_2' + 2\ominus = NO_2' + 2OH'.$$

Die rein chemische Einwirkung des Cu auf Salpeter wird durch

$$Cu_{met} + NO_2(OH)_2' = Cu(OH)_2 + NO_2' = Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' + NO_2'$$

ausgedrückt, d. h. das Cu entreißt dem Komplex $NO_2(OH)_2'$ Hydroxyle. Vff. denken sich nun, daß nicht wirkliche Lsg. und Ausfällung des Cu stattfindet, sondern der Vorgang vorher Halt macht, indem das Cu die Hydroxyle dem $NO_2(OH)_2'$ entreißt, diese eine Zeitlang neutral bestehen bleiben und durch die Anode zu OH-Ionen aufgeladen werden. Das Wesen der Beschleunigung liegt also nicht in der tatsächlichen, sondern in der möglichen chemischen Einwirkung. Die obigen Schüttelversuche betreffs der rein chemischen Reduktion von NO_3' durch Cu erklären ferner das versch. Verhalten von Cu-Kathoden bei der Elektrolyse schwach alkalischer Nitratlsgg., wo die Reduktion beim Nitrit Halt macht, und saurer Nitratlsgg., wo sie direkt zu NH_3 führt. Daraus, daß bei höherer Temp. in neutraler NO_2-Lsg. NH_3 entsteht, ist zu schließen, daß Nitrit in saurer Lsg. von Cu zu NH_3 reduziert wird. Die Säure in der Lsg. von $NaNO_2$ entstammt bei den Versuchen bei hohen Tempp. der ziemlich starken hydrolytischen Diss. dieses Salzes.

Wm. E. Easton sucht in einer Arbeit **Die Reduktion der Salpetersäure in Metallnitraten zu Ammoniak durch Elektrolyse**[2] die beste Bedingung für die oben (S. 448) erwähnte Bestimmungsmethode des NO_3 festzustellen. Bei einer Stromdichte von 1 Amp./100 qcm gelingt die quantitative Reduktion leicht und schnell.

1) Jahrb. 7. 245. 2) J. Am. Chem. Soc. 25. 1042—1044.

auch wenn größere Mengen des Nitrats vorhanden sind. Der Lsg. wurde 30 ccm H_2SO_4 (D = 1,062) zugesetzt und $CuSO_4$ in ziemlich beliebigen Mengen. Als Kathode dient Cu oder Pt. Die Resultate sind recht gut.

Förster und Frießner haben im vorigen Jahre[1] gefunden, daß sich bei der Oxydation von SO_2 außer Sulfat auch Dithionat bildet. Erich Müller versucht in einer Arbeit Die elektrolytische Darstellung der selensauren Alkalien[2], ob auch ein dem Dithionat analoges Selensalz bei der Elektrolyse von selenigsaurem Salz entsteht. Das war nun nicht der Fall, aber es zeigte sich, daß die elektrolytische Oxydation der selenigsauren Salze zu Selensäure ein so gut verlaufender Prozeß ist, daß er vor dem chemischen den Vorzug verdient. Quantitative Oxydation findet bei gewöhnlicher Temp. ohne jede Vorsichtsmaßregel, auch ohne Diaphragma statt. Im ersten Augenblick erfolgt an der Kathode eine Reduktion zu Se, die aber sehr schnell aufhört, nachdem sich ein roter Selenüberzug auf der Elektrode gebildet hat. Zusatz von Chromsäure verhindert die Reduktion von vornherein. Da man aber später das Cr wieder entfernen muß, und das zuerst spurenweise entstehende Se nicht stört, so ist die Elektrolyse ohne Chromat vorzuziehen. Sauerstoffsalze des Tellurs werden dagegen kathodisch völlig zu Te reduziert, d. h. das Te bildet nicht wie das Se einen Schutz gegenüber weiterer Reduktion. Vielleicht beruht dies darauf, daß in der Te-Lsg. Te-Ionen in größerer Menge vorhanden sind, die trotz des aus Te bestehenden Diaphragmas mit der Kathode in Berührung kommen können, indem sie infolge des Potentialgefälles hindurch getrieben werden. In dem Se-Salz dagegen befindet sich das Se vorzugsweise als komplexes Ion, wandert also von der Kathode fort und kann in dieselbe nur durch Diffusion gelangen, die durch das Diaphragma erschwert wird. Vielleicht läßt sich auf Grund dieser Erscheinungen eine elektrolytische Trennung dieser beiden Metalloide finden.

A. Chilesotti berichtet über die elektrolytische Reduktion der sauren Lösungen von Molybdänsäureanhydrid und über einige Verbindungen des Molybdäntrichlorids[3]. Wenn man mit einer Hg-Kathode eine Lsg. von 20 g Molybdänsäureanhydrid in 150 ccm konz. HCl von der Dichte 1,192 elektrolysiert, so entsteht eine rote Lsg., die beim Vordampfen einen amorphen, braunen

1) Jahrb. **9**. 371. 2) Ber. chem. Ges. **36**. 4262—4266.
3) Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] **12**. II 22—26, 67—73; Chem. Centr. **1903**. II 652; Gaz. chim. **33**. 349—362.

Rückstand hinterläßt. Dieselbe dreiwertige Mo-verbindung entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion einer 10 proz. Ammoniummolydbatlsg. in 30 proz. H_2SO_4. Stromdichte ist 1—2 Amp. pro qdm. Die Dreiwertigkeit der Verbindung, d. h. daß es ein Molybdäntrichlorid ist, geht hervor aus ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$, sowie aus der Zus. der Doppelsalze K_3MoCl_6, Rb_2MoCl_5, Cs_2MoCl_5 und einiger anderen. Vf. beschreibt eine Reihe von Doppelsalzen genauer und bespricht ihr chemisches Verhalten.

André Brochet und Georg Ranson haben bei der Elektrolyse der Alkalisulfide[1] gefunden, daß sich bei kleinen Konzz. das Sulfid auf dem Umwege über Hyposulfit vollständig in Sulfat verwandelt. In konz. Lsgg. bei 50—60° entsteht Schwefel, löst sich in dem Sulfid auf und unterhält einen Reststrom.

Bei der Elektrolyse von Erdalkalisulfiden[2] erhielten dieselben Vff. außer Polysulfid das Hydroxyd, welches aber von dem Polysulfid, weil es unlöslich ist, nur wenig angegriffen wird. Man kann also $Ba(OH)_2$, besonders wenn man ein Diaphragma verwendet, durch Elektrolyse aus BaS gewinnen. Die Methode verbraucht wenig Energie, und man kann ein Produkt verwenden, welches sich aus dem natürlichen Schwerspat leicht herstellen läßt.

Otto Ruff und Emil Geisel machten erfolglose Versuche zur Darstellung von Fluorstickstoff[3]. Bekanntlich entsteht bei der Elektrolyse einer konz. NH_4Cl-Lsg. explosiver Chlorstickstoff. Auf analogem Wege meinte Warren[4] zu einer Darst. des Fluorstickstoffs gelangt zu sein, indem er NH_4F elektrolysierte. Es hätten sich stark explosive gelbe Öltropfen gebildet. Vff. wiederholten die Versuche Warrens, auch mit Abänderungen, ohne aber eine Spur Fluorstickstoff in den entweichenden Gasen zu bekommen. Es entsteht H_2, O_2 und HF. Es war das übrigens wegen der großen Elektroaffinität des F zu vermuten. Auch andere Methoden zur Darst. des Fluorstickstoffs führten zu keinem Resultat, so daß die Existenz einer solchen Verb. zweifelhaft erscheint.

Zu der vorjährigen Arbeit von Müller und Friedberger[5], die durch Zusatz von Chromat auch ohne Diaphragma eine gute Ausbeute von $(NH_4)_2S_2O_8$ durch Elektrolyse von $(NH_4)_2SO_4$ erhielten, hat M. G. Levy in einer Arbeit Beitrag zur elektrolytischen

1) C. r. **136**. 1134—1136; Z. Elektroch. **9**. 509—510.
2) C. r. **136**. 1258—1260; Z. Elektroch. **9**. 531—534.
3) Ber. chem. Ges. **36**. 2677—2680.
4) Chem. News **55**. 289.
5) Z. Elektroch. **8**. 230; Jahrb. **9**. 370, 471.

Darstellung der Persulfate[1] einige ergänzende Messungen veröffentlicht. Zunächst ergab sich, daß tiefe Temp. nicht nötig ist, denn, wie folgende Tabelle zeigt, bleibt die Ausbeute bis 30° von der Temp. ziemlich unbeeinflußt. Die Zahlen sind mit einer Anodenstromdichte von 0,25 Amp./qcm und ca. 5 Volt gewonnen.

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°
Stromausbeute	63,0	65,1	60,8	53,7	40,0.

$(NH_4)_2S_2O_8$ hält sich in Ggw. von NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$ bei ruhigem Stehen auch bis 30° und beginnt erst bei 40° sich zu zersetzen. Ferner studierte Vf. den Einfluß des Kathodenmaterials, um zu konstatieren, ob die die Reduktion verhindernde Chromatschicht sich an versch. Material gleich gut bildet. Er gewann bei einer Anodenstromdichte von 0,26 und Kathodenstromdichte von 0,15 bei 5 Volt folgende Zahlen (Anode Pt):

Kathodenmaterial		Pt	Ni	Pb	C
Stromausbeute	bis 39°	59,3	59,3	52,6	61,9
	„ 35°	64,0	63,0	54,4	65,9

C ist also das beste Kathodenmaterial; wie eine andere Tabelle zeigt, hat die Anodenstromdichte zwischen 0,06 und 0,5 wenig Einfluß auf die Ausbeute. Kohlenkathoden verhalten sich in bezug auf den Temp-einfluß wie Pt-Kathoden (s. vorletzte Tabelle).

Elektrolyse von Alkalihaloidlösungen.

Eine Formel für die Ausbeute bei der Elektrolyse von NaCl gibt Philippe A. Guye in einem Vortrag Elementare Theorie der Elektrolyseure mit Diaphragma[2]. Förster und seine Schüler haben gezeigt, daß die Ausbeute an NaOH in Elektrolyseuren mit Diaphragma in jedem Augenblick durch die Formel

$$r = 1 + n \cdot x$$

gegeben ist. n ist die Überführungszahl und x derjenige Stromanteil, der von dem Alkali durch den Elektrolyten transportiert wird. x hängt ab von der Leitf. des NaCl und NaOH, sowie von der Temp. Vf. hat gefunden, daß r als Funktion einer einzigen unabhängigen Variablen, nämlich der Konz. betrachtet werden kann, also $r = f(c)$. Unter dieser Voraussetzung läßt sich eine grundlegende Formel für den Verlauf der Elektrolyse gewinnen. Vf. findet für die beiden Fälle, erstens daß der Elektrolyt im Kathodenraum bleibt und festes NaCl anwesend ist, zweitens daß fortwährend an NaCl ge-

1) Z. Elektroch. **9**. 427—428; Gaz. chim. **33**. (II) 81—89.
2) Z. Elektroch. **9**. 771—772; Vortr. vor der X. Hauptvers. d. Deutsch. Buns.-Ges.

sättigte Lsg. zu, und NaOH-haltige Lsg. abfließt (Vf. nennt die beiden Prozesse „marche en cuvée“ und „marche en régime“), die Formeln:

$$r = \frac{1}{(1+ac)^{1/3}} \text{ und } r = \frac{1}{1+ac}.$$

In der Diskussion teilt Guye mit, daß die Ausbeuten von Förster immer etwas kleiner sind als die nach dieser Formel berechneten, was daran liegen dürfte, daß bei den Versuchen Försters stets die Konz. des NaCl eine variable war.

In einigen anderen Arbeiten (Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse von Alkalichloriden; Elementare Theorie der Elektrolyseure mit Diaphragma[1]) gibt Philippe A. Guye zunächst eine Anzahl von Anwendungen seiner Formel wieder, z. B. wie man ermittelt, wieviel Coulombs nötig sind, um aus einer Chloridlsg. von bestimmter Konz. eine Kathodenfl. von bestimmter NaOH-Konz. zu gewinnen, oder, wieviel Zeit man dazu gebraucht bei gegebener Stromstärke usw. Vf. teilt eine Tabelle mit, die bei einem Versuch im Großbetrieb gewonnen ist, und die die Formel $1 = r(1+ac)^{1/3}$ gut bestätigt. Es ergab sich z. B.

Zeit	*r* ber.	*r* gef.
13,8	0,62	0,59
21,5	0,59	0,57
29,6	0,57	0,56.

Ferner werden einige Beispiele durchgerechnet, wie man aus Zeit und Ausbeute die Amperezahl, aus Zeit, Ausbeute und Strommenge die Größe des Kathodenraums, aus Konz. usw. die nötige Zeit usw. berechnet. Das gleiche führt Vf. für den anderen Fall durch, wo die konz. NaCl-Lsg. hindurchfließt, doch liegen hier noch keine Versuche zur Prüfung der Formel vor. Die Ausbeute an NaOH ist um 8—13 % besser bei dem Verfahren par cuvée.

Einem wohl allseitig geteilten Wunsche der Elektrochemiker, eine zusammenfassende Darst. des augenblicklichen Standes der Theorie der Alkalichloridelektrolyse zu haben, kamen in einer Arbeit Beiträge zur Theorie der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen in dankenswerter Weise F. Förster und Erich Müller[2] entgegen. Zugleich teilen sie eine Reihe von Versuchen mit, die bisher noch vorhandene Lücken ausfüllen. Im ersten Teil der Arbeit wird der bisherige Stand der Theorie der Alkalielektrolyse erörtert. Vff. haben ihre früheren Theorien, die wir im Jahrbuch stets ver-

1) J. chim.-phys. **1.** 121—151, 212—226. Arch. Sc. phys.-nat. Genève (4) **15.** 612—622; **16.** 393—416, 652—668.

2) Z. Elektroch. **9.** 171—185, 195—208.

folgt haben, durch neue Versuche ergänzt, und sind damit der älteren Theorie von Haber[1], der z. B. Bildung von Hypochlorit im Sinne der Gleichung

$$Cl' + OH' + 2\oplus = HClO \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

annimmt, und für den Mechanismus der Chloratbildung die Gleichung

$$Cl' + 5OH' + 6\oplus = HClO_3 + 2H_2O \quad . \; . \; . \quad (2)$$

aufstellt, näher gekommen. Aus der Übersicht über sämtliche aufgestellten Theorien ergibt sich allgemein, daß die Mehrheit darin übereinstimmt, daß in neutraler Lsg. das Chlorat aus vorher entstandenem Hypochlorit sich bildet, daß aber die Ansichten auseinandergehen, ob dieser Vorgang eine rein chemische Chloratbildung oder ein besonderer elektrolytischer ist. Vff. prüfen dann ihre Auffassung von der sekundären Chloratbildung, indem sie sich über die Gschw. der Rk.

$$NaClO + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl \quad . \; . \; . \quad (3)$$

orientieren. Es ergibt sich, daß dieselbe nur in unmittelbarer Nähe der Anode groß sein kann. Vff. entw. die Gründe dafür. Eine Klarstellung dieser Dinge ergab sich bei der Untersuchung des Verhaltens der unterchlorigen Säure bei der Elektrolyse; es dürfte am einfachsten sein, das Schicksal der ClO' an der Anode durch folgende Gleichungen auszudrücken:

$$6ClO' + 6\oplus = 6ClO,$$
$$6ClO + 3H_2O = 6H^{\cdot} + 2ClO_3' + 4Cl' + 3O \quad . \; . \quad (4)$$

Statt wie bisher anzunehmen, daß ClO' bei der Entladung an der Anode unterchlorige Säure gibt, und diese dann sekundär die ClO'-Ionen der Lsg. zu ClO_3' oxydiert, wird man nach den neueren Versuchsergebnissen sich vorzustellen haben, daß die Chloratbildung und O_2-Entw. unmittelbar durch die Entladung der ClO' im Sinne der Gleichungen (4) stattfindet. Diese Auffassung gestattet die Chloratbildung in saurer, neutraler und alkalischer Chloridlsg. auf den gleichen Vorgang zurückzuführen, sobald die Umstände eine genügend große ClO'-Konz. an der Anode gestatten. Die neue Auffassung unterscheidet sich also von der früheren nur dadurch, daß Vff. die sekundäre Chloratbildung nur in unmittelbarster Nähe der Elektrode zulassen.

Vff. stellen nun die allgemeine Theorie der Chloridelektrolyse auf. Eine wäss. Lsg. von Cl_2 erteilt einer in sie tauchenden, unangreifbaren Elektrode ein bestimmtes Potential

$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln K \frac{c_{Cl_2}}{c^2_{Cl'}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (\alpha)$$

---

1) Z. anorgan. Chem. **16**. 198.

gemäß dem Vorgang

$$Cl_2 = 2Cl' + 2\oplus \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Wenn Cl_2 in Wasser gelöst ist, befindet sich neben ihm stets HClO und ClO', indem die Gleichgewichte

$$Cl_2 + OH' \rightleftarrows HClO + Cl' \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

$$HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

sich ausbilden. Es sind nun aber auch diese so entstandenen Körper elektromotorisch wirksam und erteilen der unangreifbaren Elektrode Potentiale, deren Werte durch die jeweils in der Lsg. herrschenden Konzz. im Sinne der Formeln

$$\pi_1 = \frac{RT}{2F} \ln K' \frac{c_{HOCl}}{c_{Cl'} \cdot c_{OH'}} \quad \ldots\ldots \quad (\beta)$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln K'' \frac{c_{ClO'}}{c_{Cl'} \cdot c^2_{OH'}} \quad \ldots\ldots \quad (\gamma)$$

bestimmt sind, wenn die elektromotorische Betätigung dieser Stoffe als im Sinne der Gleichungen

$$HOCl = OH' + Cl' + 2\oplus \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

$$ClO' + H_2O = Cl' + 2OH' + 2\oplus \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

verlaufend angenommen wird. Im Gleichgewicht müssen

$$\pi = \pi_1 = \pi_2$$

sein, also auch

$$K \frac{c_{Cl_2}}{c^2_{Cl'}} = K' \frac{c_{HOCl}}{c_{Cl'} \cdot c_{OH'}} = K'' \frac{c_{ClO'}}{c_{Cl'} \cdot c^2_{OH'}} \quad \ldots \quad (\delta)$$

und

$$\frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl'}} = K_1 \frac{c_{HOCl}}{c_{OH'}} = K_2 \frac{c_{ClO'}}{c^2_{OH'}} \quad \ldots\ldots \quad (\varepsilon)$$

Letztere Gleichung (ε) entsteht, wenn man $K'/K = K_1$ und $K''/K = K_2$ setzt und die Gleichung (δ) durch $c_{Cl'}$ dividiert. Hierin ist nach früheren Berechnungen $K_1 = 1{,}5 \times 10^{-11}$ und K_2 schätzungsweise gleich 10^{-18}. Wenn Chlor sich elektromotorisch betätigt, spielen sich die Rkk. 5, 8 und 9 ab, und es verschwindet dabei Cl_2, HClO und ClO' in solchen Mengen, daß an der Elektrode immer die durch die Formel ε gegebenen Konz-verhältnisse bestehen. Eine Chlor-Elektrode ist nun umkehrbar bei Chlordrucken von 1—0,02 Atm. und in saurer Lsg. Nimmt man an, daß sie auch unter beliebigen Umständen umkehrbar ist, so folgt, wenn man eine unangreifbare Elektrode in einer Cl_2-freien, aber Cl'- und OH'-haltigen Lsg. ein dem Chlorpotential gleiches Potential erteilt, daß in bezug auf die Konz. von Cl_2, HClO und ClO' derselbe Zustand erzeugt wird wie ohne EMK. Entspricht diesem ein bestimmtes Verhältnis $\frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl'}}$, so muß sich an der polarisierten Elektrode auch so viel HClO und ClO' bilden, daß dann ihre Menge der Formel ε genügt. Der nächste

Weg hierzu wäre der, daß die durch die folgenden Gleichungen angegebenen Vorgänge

$$Cl' + Cl' + 2\oplus = Cl_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

$$Cl' + OH' + 2\oplus = HOCl \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

$$Cl' + 2OH' + 2\oplus = ClO' + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad (12)$$

sich an der Elektrode gleichzeitig abspielten. Sie wären die Umkehrung der durch die Gleichungen 5, 8, 9 wiedergegebenen, und speziell 11 und 12 würden eine primäre elektrolytische Bildung von Hypochloritsauerstoff bedeuten, also wesentlich in dem Sinne der oben erwähnten, von Haber schon vor Jahren entwickelten Auffassung. Leitet man die Elektrolyse einer Chloridlsg. mit einem bestimmten Potential ein, so muß der diesem Potential entsprechende, durch die Formel ε gegebene Zustand sich an der Anode herstellen, und der Strom hört auf. Erst wenn man den Gleichgewichtszustand der Formel ε stört, entweder durch Konzänderungen oder durch starke Diffusion usw., kann Strom fließen.

Vff. besprechen nun die Potentialverhältnisse und die dadurch bedingten möglichen Vorgänge in saurer, neutraler und alkalischer Alkalichloridlsg. Das Wesentliche ihrer Erörterungen in diesem Teil geben wir am Schlusse dieses Referates in den zusammenfassenden Sätzen wieder. Vff. verfolgen ferner durch neue Versuche den Verlauf der Elektrolyse und zwar zunächst in neutralen Alkalilsgg., indem sie die Reduktion an der Kathode durch Chromatzusatz verhindern. Es ergab sich in Bestätigung der früheren Erfahrungen, daß an glatter Anode zunächst das Hypochlorit sich anreichert, aber währenddes schon anfangs langsamer, dann immer schneller Chloratbildung und O_2-Entw. eintritt, bis diese Vorgänge die gesamte Stromarbeit umfassen und der Hypochloritgehalt des Elektrolyten konstant bleibt. An platinierter Anode ist zuerst Hypochlorit ausschließliches Produkt der Stromarbeit, der Unterschied gegen die glatte ist nur der, daß die O_2-Entw. und Chloratbildung später eintritt, also der sich schließlich einstellende konstante Hypochloritgehalt höher ist. Diese Feststellung bedurfte insofern der Ergänzung, als Versuche bei wachsenden Tempp., Stromdichten und Chloridkonzz. durchzuführen waren. Vff. geben eine Tabelle für konz. Lsgg. und eine Anzahl genauere Tabellen für verdünntere Chloridlsgg., für die noch keine systematischen Versuche vorlagen. Bezüglich des Hypochloritgehaltes wurden die älteren Erfahrungen bestätigt, nach denen Steigerung von Stromdichte und Chloridkonz. sowie Verminderung der Temp. denselben erhöhen. Der schließliche konst. Wert der Hypochloritkonz. hängt in folgender Weise von den Versuchsbedingungen

ab. Ein möglichst hohes Anwachsen wird erreicht: 1. Dadurch, daß das Anodenpotential tief liegt, damit relativ viel ClO′ an die Anode gelangen müssen, um ihre Konz. auf den zur Entladung erforderlichen Wert zu bringen. 2. Dadurch, daß das Andringen von ClO′ aus dem Elektrolyten bis an die Anode erschwert wird. 3. Dadurch, daß die anfangs schon im Gleichgewicht mit dem freien Chlor an der Anode vorhandene ClO′-Konz. möglichst klein ist. Erhöhung der Stromdichte wirkt dahin, daß sie das Andringen von Hypochlorit an die Anode infolge des Chlors erschwert, wodurch eine höhere Hypochloritkonz. erreicht wird, bevor die Chloratbildung beginnt; aber das Wachstum des maximalen Hypochloritgehaltes mit der Stromdichte ist nur klein. Durch Erhöhung der Temp. wächst die OH′-Konz. des Wassers, und es muß in dem an der Anode bei gegebenem Potential sich einstellenden Gleichgewicht die Konz. von HClO und ClO′ steigen, d. h. es braucht jetzt weniger Hypochlorit an die Anode zu gelangen, oder, was dasselbe ist, die Hypochloritkonz. braucht nicht so groß zu werden, damit ClO′-Entladung eintritt. Nimmt der Chloridgehalt der Lsg. ab, so steigt das Anodenpotential und damit der an der Anode schon zu Anfang vorhandene Wert der ClO′-Konz. Bei sehr verd. Chloridlsg. erreicht man die Konstanz der Hypochloritkonzz. nicht, weil die Chloridkonz. im Verlauf der Elektrolyse sich relativ stark ändert. Vff. erörtern die Gründe, weshalb an platinierten Elektroden mehr Hypochlorit entsteht. Die anodische O_2-Entw. erreicht, wenn das Hypochlorit konst. wird, meist einen Wert von 33,3proz. Stromarbeit. Sie wird größer, wenn die Chloridkonz. klein ist, oder wenn außer Chloratbildung auch OH′-Entladung begünstigt wird. Vff. besprechen dieses im einzelnen.

Weitere Versuche betreffen das Eintreten der Chloridelektrolyse in normal-alkalischer Lsg. Zunächst wurden Versuche mit konst. Anodenpotentialen gemacht, und zwar mit einem platinierten Pt-Blech in einer Lsg., die an NaOH n. und an NaCl 3,6fach n. war. Folgende Übersicht zeigt die Ergebnisse:

Anodenpotential in Volt gegen		Stromausbeute in % an		
H_2/n.-NaOH	H_2/n.-H˙	gesamtem aktivem Sauerstoff	an Hypochloritsauerstoff	an Chloratsauerstoff
1,62	0,81	—	0,0	—
1,74 —1,80	0,93 —0,99	—	0,9	—
1,83 —2,04	1,02 —1,23	3,2	2,6	0,6
2,118—2,122	1,308—1,312	16,4	8,2	8,2

Eine merkliche Ausbeute an Hypochloritsauerstoff tritt also erst oberhalb 1,62 Volt ein; sie steigt stetig an, wenn das Anodenpotential wächst. In gleichem Maße nimmt die Chloratausbeute gegenüber derjenigen an Hypochlorit zu. Beide Salze erscheinen bei einem Potential, welches in neutraler Lsg. einen merklichen Stromdurchgang noch nicht gestattet. Die Versuche von Wohlwill geben etwas andere Werte, aber bei denselben wurden z. T. glatte Elektroden benutzt und wurde stets ohne Chromatzusatz gearbeitet. Wenn man dagegen mit konst. Stromstärke arbeitet, so steigt das Potential der Elektrode mit der Zeit, wie schon mehrfach nachgewiesen worden ist. Eine Reihe von Versuchen ergab, daß bei 10° an einer frisch platinierten Anode zunächst höchstens Spuren von Hypochloritsauerstoff entstehen, daß aber, wenn der Anode durch die O_2-Entw. immer höhere Potentiale aufgezwungen werden, die Hypochloritausbeute steigt. Der Einfluß der Temp. ist sehr verwickelt, besonders bei stark alkalischen Lsgg. In Natronlauge erfährt eine platinierte Anode bei höherer Temp. mit der Zeit einen geringeren Potentialanstieg als in kalter Lsg., wodurch die Fähigkeit, daß an ihr sich Chloridelektrolyse vollzieht, zurückgehalten wird. Vff. besprechen die Versuche anderer Forscher, die darüber vorliegen.

Zum Schluß geben Vff. eine Zusammenfassung unserer gesamten Kenntnisse über die Alkalichloridelektrolyse in einzelnen Kapiteln, die wir hier der Wichtigkeit der Sache wegen wörtlich wiedergeben. Vff. erblicken in ihrer jetzigen Arbeit gegenüber ihrer früheren insofern einen Fortschritt, als die Beobachtung des Potentials und die Kenntnis des Chlorpotentials klarere Einblicke gestattete, und als ferner die Beobachtungen über die Elektrolyse des Hypochlorits gestattet, die früher in viel größerem Umfange angenommene sekundäre Chloratbildung richtiger abzugrenzen, sowie eine Gleichung aufzustellen, die für saure, neutrale und alkalische Lsgg. gilt.

Die theoretischen Vorstellungen, zu denen Vff. gelangt sind, sind in folgendem zusammengefaßt: I. Bei der Elektrolyse von Cl′ enthaltenden wäss. Lsgg. wird an der Anode Cl′ entladen zu freiem Chlor:

$$Cl' + Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl_2.$$

II. Daneben entstehen an der Anode unterchlorige Säure und Hypochlorit, sei es primär im Sinne der Gleichungen:

$$Cl' + OH' + 2\oplus \rightarrow HOCl \text{ und } Cl' + 2OH' + 2\oplus \rightarrow ClO' + H_2O,$$

sei es dadurch, daß zunächst auftretendes Cl_2 mit dem an der Anode vorhandenen OH′ sich ins Gleichgewicht setzt durch die Vorgänge:

$$Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \text{ und } HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O.$$

Mit zunehmendem Konz-verhältnis $\frac{OH'}{Cl'}$ an der Anode (stärker alkalische oder verd. Lsgg.) wird also diese sich reichlicher mit ClO' umgeben. III. Außer in dieser Weise unmittelbar an der Anode entsteht Hypochlorit auch im Elektrolyten durch Rk. von Alkalihydroxyd mit dem anodisch entstandenen Cl_2. IV. Da ClO' relativ leichter entladbar als Cl' ist und bei der Entladung zerstört wird, kann das unmittelbar an der Anode auftretende Hypochlorit nicht in erheblichem Maße im Elektrolyten erscheinen; je weiter entfernt von der Anode es entsteht, um so mehr kann es im Elektrolyten verbleiben. Doch ist stets die Existenzmöglichkeit des Hypochlorits in stromdurchflossenen Cloridlsgg. eine begrenzte. V. Chlorat bezw. Chlorsäure entsteht aus zuvor gebildetem ClO', entweder durch den anodischen Entladungsvorgang:

$$6ClO' + 3H_2O + 6\oplus \rightarrow 2ClO_3' + 4Cl' + 6H^{\cdot} + 3O$$

oder durch den im Elektrolyten stattfindenden sekundären Vorgang:

$$ClO' + 2HClO = ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl'.$$

VI. Die anodische Chloratbildung erfolgt stets unter O_2-Entw. Sie hat zur Bedingung eine ClO'-Konz., welche dem durch die Chloridkonz., die Alkalität und die Elektrodenbeschaffenheit gegebenen Anodenpotential entspricht. VII. Eine für ein bestimmtes Potential hinreichende Menge von ClO' kann entweder unmittelbar an der Anode entstehen (stärker alkalische oder verd. Chloridlsg. bezw. verd. HCl) oder kann aus dem im Elektrolyten entstandenen Hypochlorit an die Anode gelangen (stärkere neutrale Lsgg.). Im ersteren Fall wird sofort, im letzteren erst nach einer gewissen Dauer der Elektrolyse Chlorat gebildet. VIII. In stark alkalischer oder neutraler bezw. saurer, sehr verd. Chloridlsg. erfolgt anodische O_2-Entw. außer durch ClO'-Entladung auch durch OH'-Entladung. IX. Die sekundäre Chloratbildung erfolgt ohne O_2-Entw. und tritt in nennenswertem Umfange ein, wenn in einem großen Teile des Elektrolyten freie unterchlorige Säure neben Hypochlorit bestehen kann, also wenn die Cloridlsg. eine schwachsaure ist.

Die wichtigsten Tatsachen, auf welche sich diese Auffassungen stützen, und welche durch sie ihre Deutung finden, sind die folgenden:

1. Bei der Elektrolyse starker HCl entsteht Cl_2 neben wenig O_2. 2. Mit steigender Verd. der HCl nimmt die O_2-Entw. zu, und gleichzeitig entsteht Chlorsäure (bezw. aus ihr Überchlorsäure). 3. In neutraler Alkalichloridlsg. sättigt sich die Anodenlauge mit Cl_2, welches zu Beginn der Elektrolyse entweicht. 4. In HCl, wie in neutraler

Chloridlsg. ist das zu lebhafter Elektrolyse erforderliche Anodenpotential mindestens dasjenige, welches diese Lsgg., mit Cl_2 gesättigt, einer unangreifbaren Elektrode erteilen. 5. Nur an schwarz platinierter Anode liegt bei praktischer Elektrolyse das Anodenpotential in neutraler Lsg. diesem Mindestwerte nahe; an glatter Anode übersteigt es denselben um 0,56 Volt und mehr. 6. Kann die Vermischung von Kathoden- und Anodenlauge ungehindert erfolgen, so entsteht in neutraler Chloridlsg. Hypochlorit, und nahe an der Anode findet sich unterchlorige Säure. Das Hypochlorit reichert sich bis zu einem gewissen Grade in der Lsg. an, seine Konz. wird nach einiger Zeit konst., und nunmehr liefert der Strom Chlorat und O_2. 7. Die Entstehung des Hypochlorits und der Beginn der Chloratbildung bewirken an platinierter Anode keine merkliche Potentialänderung, wenn nicht die Stromdichte allzu groß ist. 8. Die Hypochloritkonz., welche in neutraler Alkalichloridlsg. erreicht wird, ist um so größer, je höher die Stromdichte und die Chloridkonz. und je niedriger die Temp. ist. 9. An einer platinierten Anode entsteht mehr Hypochlorit als an glatter. 10. Die anodische O_2-Entw. und damit die Stromausbeute an Chlorat ist in nicht allzu verd., neutralen Chloridlsgg. von den Versuchsbedingungen kaum abhängig und beträgt im allgemeinen $^1/_3$, die Chloratbildung also $^2/_3$ der Stromarbeit. 11. Geringer wird die O_2-Entw., wenn Hypochlorit an der Kathode reduziert oder im Elektrolyten sekundär in Chlorat verwandelt wird. 12. In sehr verd. Chloridlsgg. steigt die O_2-Entw. erheblich über $^1/_3$ der Stromarbeit. 13. Die Benutzung von Kohlenanoden bedeutet, daß hoch verd. Chloridlsg. in den Poren der Anode der Elektrolyse unterliegt. 14. Bleibt in neutraler Chloridlsg. das kathodische Alkali der Anodenlauge fern, so mischen sich dem entweichenden Cl_2, wenn der Elektrolyt konz. ist, Spuren, wenn er verd. ist, beträchtliche Mengen von O_2 bei, und die Anodenlauge enthält in gleichem Maße einen Gehalt an freier HCl. Gleichzeitig tritt in ihr Chlorat auf. 15. Kann, wie beim Diaphragmenprozeß, nur ein Teil des kathodischen Alkalis in die Anodenlauge gelangen, so entsteht hier neben freiem Chlor unterchlorige Säure. 16. Schwache Ansäuerung einer Chloridlsg. (Zusatz von wenig HCl, von Bikarbonaten, Bichromat, Erzeugung eines CaO- oder MgO-Diaphragmas auf der Kathode aus $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ enthaltenden Elektrolyten) veranlaßt sekundäre Chloratbildung, vermindert den erreichbaren Hypochloritgehalt und die O_2-Entw. und verbessert die Chloratausbeute. 17. In neutraler Lsg., die man nach einiger Zeit ansäuert, und an platinierter Anode ist elektrolytische Chloratbildung mit nahezu 100% Stromausbeute erreichbar. 18. Alkalizusatz zu

einer Chloridlsg. vermindert den erreichbaren Höchstwert der Hypochloritkonz. 19. In stärker alkalischer Chloridlsg. ist das Anodenpotential bedingt durch die zur O_2-Entw. aus dem Alkalihydrat erforderliche Spannung, welche während einer Elektrolyse erheblich ansteigt. 20. Bei dem zur O_2-Entw. aus Normal-Alkalilsg. erforderlichen Mindestpotential erzeugt der Strom aus gleichzeitig vorhandenem Chlorid spurenweise Hypochlorit. 21. Je mehr das Anodenpotential steigt, um so reichlicher erfolgt in normal-alkalischer Lsg. Chloridelektrolyse, um so mehr aber entsteht bei dieser von Anfang an Chlorat und um so weniger Hypochlorit.

André Brochet wendet sich in einer Arbeit Über eine sogenannte elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats[1] gegen die Erklärung von Bancroft[2] und C. N. Burrow[3] über den katalytischen Einfluß des Cu auf die Chloratreduktion. Bancroft und Burrow haben gefunden, daß die Reduktion ungefähr 200% der nach dem Faradayschen Gesetz zu berechnenden ist. Brochet unterscheidet an der Cu-Anode zwei Vorgänge. Der erste „normale" besteht darin, daß sich anodisch Cu-Chlorat bildet, aus welchem CuO durch das an der Kathode entstehende KOH ausgefällt wird, welches dann z. T. durch den kathodischen H_2 zu Cu reduziert wird. Eine direkte Reduktion des Chlorats an der Kathode dagegen findet nicht statt. Nach diesem Verlaufe würde die ganze Stromarbeit also durch einen Reststrom aufgezehrt werden, der nichts weiter hervorbringt, als daß er das feste Cu in schwammiges Cu umwandelt. Gleichzeitig findet aber ein zweiter „anomaler" Vorgang statt, nämlich:

$$Cu(ClO_3)_2 + 6\,Cu = CuCl_2 + 6\,CuO.$$

Letzterer Vorgang läßt sich chemisch erzeugen. Brochet berechnet, daß, wenn nur der anomale Rk-verlauf gilt, eine Chloratreduktion von 600% stattfinden müßte, und meint, daß der Befund von Bancroft und Burrow (150—200%) darauf hindeute, daß beide Vorgänge nebeneinander vor sich gehen. Brochet betont noch einmal, daß eine direkte Entstehung von Chlorat an der Anode nicht anzunehmen sei, weil kein Chlorat entsteht, wenn Kobaltsalze zugegen sind. Diese haben die Eigenschaft, Hypochlorit zu zerstören. Wenn also Chlorat nur aus Hypochlorit entstehen kann, so muß das Co die Chloratbildung verhindern.

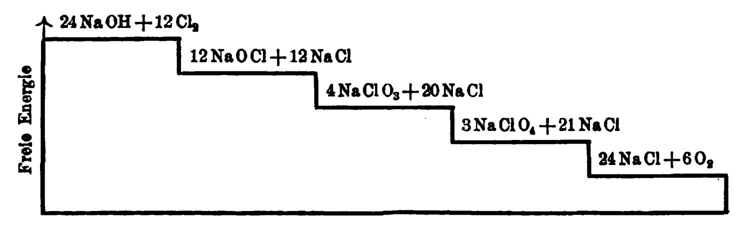
---

1) C. r. **136**. 155—177; Bull. soc. chim. **30**. 156; Z. Elektroch. **9**. 160—162.
2) Trans. Am. Electroch. Soc. **1**. 65.
3) J. Physic. Chem. **6**. 417; Jahrb. **9**. 362.

Förster und Müller[1] bestätigen zwar den hindernden Einfluß des Co, führen ihn aber darauf zurück, daß das anodische Potential durch den Co-Zusatz ganz erheblich verringert wird, was Versuche bestätigen.

In einer Bemerkung über die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat erklärt D. Tommasi[2], daß er die Resultate von Bancroft, Burrows und Brochet über die elektrolytische Reduktion des $KClO_3$ bereits 1877 gefunden und in seiner „Traité d'électrochimie" veröffentlicht habe. Seine Beobachtungen sind folgende: Eine mit H_2SO_4 angesäuerte $KClO_3$-Lsg. gibt an der Pt-Anode Perchlorat, an der Pt-Kathode nur H_2, kein Chlorid. Benutzt man eine Zn-Anode, so entsteht an dieser Chlorid, jedoch durch rein chemische Reduktion $KClO_3 + 3Zn = KCl + 3ZnO$ und $3ZnO + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 3H_2O$. Elektrolysiert man mit Zinkanode ohne H_2SO_4, so fällt weißes ZnO aus. $KClO_4$ wird nicht, auch nicht an der Zn-Anode, reduziert. $CuSO_4$, $KClO_3$ und Zn reagieren so heftig, daß die Lsg. überkocht; auch bei Ggw. von $Hg(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2O_2H_3)_2$ reduziert Zn das $KClO_3$, Fe oder Sn tun es bei Ggw. von $CuSO_4$. Na-Amalgam reduziert es weder in neutraler, alkalischer noch saurer Lsg. Zn allein reduziert das Chlorat in essigsaurer Lsg. nicht, wohl aber in Verb. mit Cu. Das Verhalten des reinen Zn und des Amalgams ist bemerkenswert im Hinblick auf die Überspannungserscheinungen bei der elektrolytischen Absch. des H_2.

Eine eingehende Arbeit von Wilhelm Oechsli Über die elektrolytische Perchloratbildung[3] geht von folgenden Betrachtungen aus. Die Einwirkung von Chlor auf Alkalien gibt bekanntlich nacheinander die Oxydationsstoffe NaClO, $NaClO_3$, $NaClO_4$, welch letzteres schließlich in Chlorid und Sauerstoff zerfällt. Es handelt sich bei diesen Übergängen um einen stufenweisen Verlust an freier Energie, welcher sich durch folgendes Schema darstellen läßt.



Daß auch die Entstehung der vierten Stufe aus der dritten, d. h. der Perchlorate aus den Chloraten freiwillig ist, lehrt folgendes:

1) Z. Elektroch. 9. 206.

2) Ecl. el. 35. 226—227; C. r. 136. 1005—1006; Electricien 25. 298.

3) Z. Elektroch. 9. 807—828; Dissert. Oechsli, Zürich 1903.

trockne Chlorsäuresalze sowie Chlorsäure in konz. Lsg. geben beim Erhitzen Perchlorat und Chlorid. Dabei entsteht, zum Teil neben O, und Cl_2, ClO_2 und Überchlorsäure. Man kann das durch die Formel

$$2HClO_3 = HClO_4 + HClO_2.$$

ausdrücken. Sobald aber Chlorsäure und chlorige Säure aufeinander treffen, bildete sich das Anhydrid Chlordioxyd:

$$HClO_3 + HClO_2 \rightarrow H_2O + 2ClO_2.$$

Dieser Vorgang ist umkehrbar. Es ist dies ein Beispiel für die von Luther[1] energetisch aufgestellte Forderung, daß in gewissen Fällen eine mittlere Oxydationsstufe in eine höhere und eine niedere zerfallen kann, was ja auch bei dem Zerfall des Hypochlorits in Chlorid und Chlorat der Fall ist. Auch Licht verwandelt Chlorsäure in Überchlorsäure. Die Überchlorsäure ist beständiger, denn während eine $^1/_5$ n.-Lsg. von Chlorsäure das Potential — 1,416 Volt hat, ist dasjenige der Überchlorsäure — 1,267. Es erscheint nur auffallend, daß man durch elektrolytischen Sauerstoff Perchlorate und Überchlorsäure aus Chlorsäure erzeugen kann, und zwar zweckmäßig bei hoher anodischer Stromdichte, d. h. unter Zufuhr reichlicher elektrischer Energie. Besonders auffallend ist dies, wenn man damit die Möglichkeit vergleicht, überjodsaure Salze zu bilden, bei denen die Energieverhältnisse umgekehrt liegen, wie z. B. aus Jodsäure nicht Überjodsäure von selbst enststeht. Ein Vergleich der beiden Vorgänge zeigt aber, daß zwischen beiden tiefgehende Unterschiede bestehen. Überjodsäure entsteht bei niedriger und hoher Temp., Überchlorsäure nur bei tiefer Temp.; Perjodat bildet sich im Gegenteil zu Perchlorat reichlicher bei niederer Stromdichte; Perjodat bildet sich an glatter und platinierter Anode, Perchlorat nur an glatter; Perchlorat bildet sich im Gegensatz zu Perjodat nur in saurer Lsg. usw. Die bisherige Auffassung der Perchloratbildung nimmt die Gleichung

$$ClO_3' + 2OH' + 2\oplus = ClO_4' + H_2O$$

an. Man kann sich aber statt dessen denken, daß durch die Entladung der ClO_3'-Ionen an der Anode eine so konz. Lsg. an Chlorat entsteht, daß dies von selbst in Perchlorat und ClO_2 zerfällt. Die Versuche des Vf. sind bestimmt, hierüber Aufklärung zu verschaffen.

Vf. verfolgt die Perchloratbildung bei versch. Bedingungen, nachdem er zunächst die Versuchsanordnung beschrieben hat. In neutraler Lsg. kommt die Perchloratausbeute in starker Chloratlsg. dem theoretischen Wert sehr nahe, steigt unter Umständen bis 99,9%; nur bei sehr geringen Chloratkonzz. wird die Ausbeute erheblich

1) Z. physik. Chem. **36**. 393.

niedriger. Daneben entsteht stets etwas ozonisierter O_2. Mit der Zeit steigt die Perchloratbildung erheblich an, und zwar infolge der schon oft[1] erwähnten Potentialzunahme der Elektroden, so daß man schließen muß, daß hohes Anodenpotential die Perchloratbildung begünstigt. Eine gewisse Säurekonz. an der Anode begünstigt die Perchloratbildung auch ein wenig aber nicht sehr stark, so daß Wintelers Erklärung des zeitlichen Ausbeuteanwachsens durch Sauer-

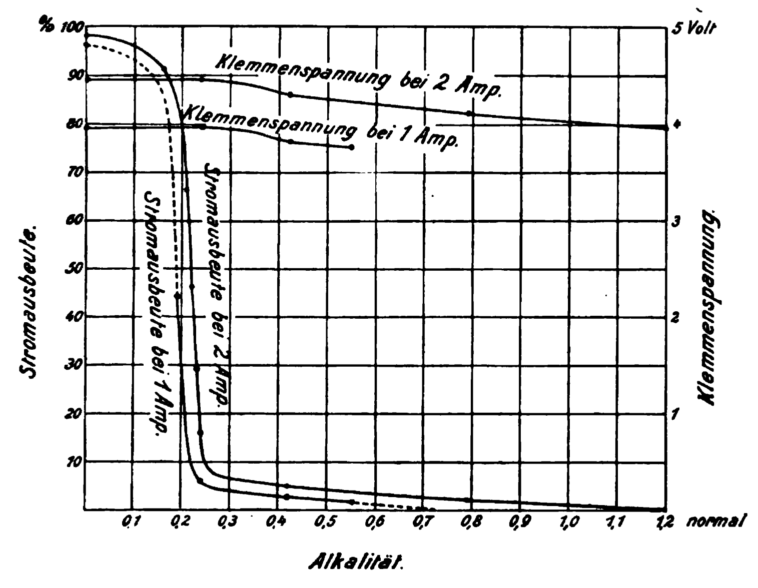


Fig. 51.

werden der Fl. nicht hinreicht. Der Einfluß der Alkalität ergibt sich aus der Fig. 51. Wie man sieht, sinkt in dem Bereich, wo die Stromausbeute bei wachsender Alkalität enorm sinkt, die Klemmspannung nur sehr wenig. Die Ursache ist vielleicht ein sich ausbildender Übergangswid.; jedenfalls ergibt sich, daß trotz eines hohen, scheinbar kaum sich verändernden Anodenpotentials sehr versch. Perchloratausbeuten möglich sind, wenn sich den ClO_3-Anionen größere Mengen von OH-Ionen zugesellen. Mit wachsender Temp. nimmt die Stromausbeute ab; dieselbe Stromdichte, die bei tiefer Temp. 96—98 % Ausbeute ergibt, gibt bei 80° keine Perchloratbildung mehr. Die Alkalität wirkt bei höherer Temp. stärker als bei niederer. Die Erhöhung der Temp. wirkt also in derselben Richtung wie die Vermehrung der Alkalität, doch können beide

1) Z. B. Jahrb. 9. 330, 371; 10. 405, 406, 449.

Einflüsse durch hohe Stromdichten abgeschwächt werden. Dies alles gilt für glatte Elektroden. Platinierte Elektroden geben eine sehr viel kleinere Ausbeute, im Höchstfalle bis zu 13 %; also hat auch Platinierung denselben Einfluß wie Temp. und Alkalität, kann aber wie diese auch durch Steigerung der Stromdichte kompensiert werden.

Um diese Beobachtungen zu erklären, nimmt Vf. an, daß eine Perchloratbildung stattfindet, solange wenig OH-Ionen da sind oder diese an der Anode schnell verarmen, so daß eine erhebliche OH'-Entladung nicht stattfinden kann, dagegen fast nur ClO_3' entladen wird; danach ist die Perchloratbildung wesentlich an die Entladung von ClO_3' gebunden. Vf. zeigt, daß diese Auffassung die Versuchsresultate vollständig zu erklären vermag. Gestützt wird die Auffassung dadurch, daß auch andere elektrochemische Vorgänge, welche man auf die Entladung starker oder mittelstarker Säuren zurückführen kann, gleich der elektrolytischen Perchloratbildung schon durch kleine Alkalimengen aufgehoben werden kann. Die Platinierung wirkt in allen diesen Fällen einfach durch ihre größere Oberfläche und demgemäße schnellere Heranwanderung der OH'-Ionen. Solche Vorgänge sind Entstehung von Überschwefelsäure und von Äthan aus Kaliumacetat. Vf. glaubt, daß der Vorgang nach der Gleichung

$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\,\oplus = HClO_4 + HClO_2 + O$$

stattfindet. Der Sauerstoff entweicht aber nicht, müßte also die chlorige Säure oxydieren. Dabei ist vorausgesetzt, daß die chlorige Säure elektrolytisch leicht zu Chlorsäure oxydierbar ist. Gleichzeitig entsteht aber, und zwar nur dann, wenn Perchlorat entsteht, auch Ozon. Es wäre nun denkbar, daß die Chloratelektrolyse selbst O_3 bildet, und dieses das Chlorat zu Perchlorat oxydiert. Darüber stellte Vf. Versuche an, fand aber, daß ein 6 Vol.-Proz. O_3 enthaltendes Gas ClO_3-Ionen nicht zu oxydieren vermag.

Vf. wendet sich nun zu der Frage, ob Chlordioxyd und chlorigsaures Salz elektrolytisch Chlorat ergeben können. Es zeigte sich, daß an platinierter Elektrode Chlorsäure entsteht; wenn man die Stromdichte erheblich steigert, so muß die Chlorsäure zum Teil Überchlorsäure ergeben. Aber bei den Versuchen des Vf. wurde dies nicht erreicht. Weitere Versuche ergaben, daß auch Chlorit in alkalischer Lsg. an platinierter Anode zu Chlorat oxydiert wird. Von der Stromdichte scheint die Ausbeute ziemlich unabhängig zu sein. Vielleicht ist die Ausbeute bei etwas niederer Stromdichte günstiger. Die Versuche zeigen, daß es bei der elektrolytischen Oxydation von chlorigsaurem Ba offenbar die ClO_2-Ionen sind, welche im Sinne der Gleichung

$$ClO_2' + 2OH' + 2\oplus = ClO_3' + H_2O$$

oxydiert werden. Dasselbe wird in einer wäss. Lsg. von ClO_2 der Fall sein, welches nach der Gleichung

$$2ClO_2 + OH' + H^{\cdot} \rightleftarrows 2H^{\cdot} + ClO_3' + ClO_2'$$

ClO_2-Ionen bildet. Nicht wahrscheinlich ist, daß die gelösten ClO_2-Moleküle direkt zu Chlorsäure oxydiert werden.

Zusammenfassend wird man annehmen, daß die elektrische Perchloratbildung durch Selbstzers. entladener ClO_3-Ionen in ClO_4' und ClO_2' vor sich geht, während die hierbei auftretende chlorige Säure vom Strom zu Chlorsäure oxydiert wird. Die bisherige Auffassung, daß es sich um eine einfache Oxydation von ClO_3' zu ClO_4' handele, bietet dagegen eine erhebliche Anzahl von Bedenken.

Zwei interessante Arbeiten, die gleichzeitig zur Ergänzung zu den vorigen dienen, veröffentlichen F. Förster und K. Gyr. In der ersten Arbeit Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien[1] behandeln Vff. das Gleichgewicht zwischen J_2 und OH'-Ionen. Nach Förster und Müller[2] verläuft der Vorgang zwischen Jod und Alkali in der Weise, daß er zu den beiden miteinander verknüpften Gleichgewichten

$$J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J', \quad \ldots\ldots \quad (1)$$
$$HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

führt. Zunächst wird gezeigt, daß ein Gleichgewicht vorliegt, denn die Wechselwirkung zwischen Jod und Alkali verläuft nicht vollständig. Daß der Vorgang umkehrbar ist, geht daraus hervor, daß ein Körnchen KJ in einer alkalischen Jod-lsg. mit wenig KJ Jod frei macht und so an der betr. Stelle tiefere Braunfärbung verursacht, indem es das Gleichgewicht im Sinne der Gleichung 1 von rechts nach links verschiebt. Es ergibt sich also, daß das von der Theorie angezeigte Gleichgewicht zwischen Jod und unterjodiger Säure bei keineswegs unbeträchtlicher Konz. des freien Jods schon dann besteht, wenn die OH'-Konz. wesentlich größer als im Wasser, die Lsg. also alkalisch ist. Wenn unterjodige Säure neben einer größeren OH'-Konz. bestehen kann, so lehrt dies, daß die freie unterjodige Säure eine schwache Säure ist, ihre Salze also stark hydrolysiert sein müssen. Sie ist schwächer als die unterchlorige Säure, vielleicht kann sie sogar als Base fungieren, also einen amphoteren Charakter besitzen.

1) Z. Elektroch. 9. 1—10, 75—76.
2) Jahrb. 9. 361; Z. Elektroch. 8. 921.

Die Menge des freien Jods neben einer bestimmten Menge OH′ ist nach dem Massenwirkungsgesetz, angewandt auf Gleichung 1

$$\frac{C_{J_2} \cdot C_{OH'}}{C_{J'} \cdot C_{HOJ}} = K_1,$$

um so größer, je mehr Jodionen in Lsg. sind. Bikarbonat vermindert die Menge der OH-Ionen nach der Gleichung

$$HCO_3' + OH' \rightleftarrows H_2O + CO_3''$$

und dabei auch die Menge des freien J_2. Es bleibt aber immer noch eine gewisse Menge unterjodige Säure zurück, was Vff. aus einer Reihe von chemischen Versuchen schließen. Die Hypojoditlsgg. sind unbeständig und bilden Jodat. Macht man die Annahme, daß die Jodatbildung analog der durch unterchlorige Säure veranlaßten Chloratbildung durch Einwirkung von unterjodiger Säure auf Hypojodit, also im Sinne der Gleichung

$$KOJ + 2HOJ = KO_3J + 2HJ$$

verläuft, so hat man für diesen Vorgang eine Vorstellung, welche allen seinen Einzelheiten bestens entspricht.

Weitere Versuche zeigten, daß die Gschw. der Einwirkung von unterjodiger Säure auf Hypojodit viel größer ist, als bei dem analogen Vorgang von Chlorsalzen. Temp-erhöhung beschleunigt die Rk., ebenso Vermehrung des freien KJ. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß zugleich mit dem Verbrauch der unterjodigen Säure auch das freie Jod verschwinden. Neutrale Oxydationsmittel erzeugen neben dem freien Jod stets freies Alkali, und aus diesem entsteht dann wieder Hypojodit und Jodat.

E. L. C. Forster[1] (Grad der Bildung von Jodat in alkalischen Jodlösungen) beobachtete die Rk-gschw. der Einwirkung von J_2 auf Alkalihydrate und fand, daß in Gegenwart eines großen Überschusses von KOH der Bildungsgrad des KJO_3 annähernd proportional der Konz. von OJ′, J′ und HOJ ist. Bei überschüssigem Jod, also in brauner Lsg., nimmt der Grad zu, wenn man die Menge des KOH oder J_2 vergrößert, und nimmt ab, wenn man KJ hinzufügt. Wenn man den KOH-Gehalt nach und nach vergrößert, so daß die Lsg. von braun zu farblos übergeht, geht der Grad durch ein Maximum. Der Temp-koeff. dieser Bildungsgschw. ist klein.

In ihrer zweiten Arbeit Zur Kenntnis der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen[2] entw. F. Förster und K. Gyr zunächst die Theorie der Alkalijodidelektrolyse. Die Elektrolyse gibt an der Anode Jod und daher ist das Potential des Jods gegen Jod-

1) J. physic. Chem. 7. 640—651. 2) Z. Elektroch. 9. 215—226.

alkalilsg. bestimmend für die der Anode zuzuführenden Arbeitsbeträge. Es ist bedingt durch den Vorgang:

$$J_2 + 2 \oplus \rightarrow 2J', \qquad \pi = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log k \frac{c_{J_2}}{(c_{J'})^2},$$

worin T die absolute Temp., k eine Konst., c_{J_2} bezw. $c_{J'}$ die Konzz. des J_2 resp. J' an der bei der Messung benutzten, unangreifbaren Elektrode bedeuten. Aus Messungen von Crotogino[1] hat Haber[2] das Potential π gegen die n. H˙-Elektrode (auf welche alle folgenden Messungen bezogen sind) zu —0,663 berechnet, falls J_2 und J' beide die Konz. 1 haben. Nun existiert aber noch ein zweites Gleichgewicht, entsprechend den Formeln

$$J_3' \rightleftarrows J_2 + J', \qquad c_{J_3'} = k c_{J_2} \cdot c_{J'}$$

und aus Messungen von Noyes und Seidensticker[3] berechnet sich, daß J_2 in einer Konz. von $4 \cdot 10^{-6}$ in einer n. KJ-Lsg. neben $4 \cdot 10^{-3}$ Mol OH′ bestehen kann. Eine äquivalente Chlormenge kann nur gegenüber einer OH-Konz. von $4 \cdot 10^{-10}$ bestehen, und daraus erklärt sich die Verschiedenheit der beiden Halogene in bezug auf die Wasserzers. Ist die Lsg. alkalisch, so wird infolge Auftretens der Gleichgewichte

$$J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J' \quad \text{und} \quad HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O$$

die Menge beträchtlicher. Das Potential einer alkalischen Jodlsg. fand Bancroft[4] zu —0,21 Volt; die Zahl änderte sich aber mit der Zeit und —0,21 gilt für „alte" Lsgg. E. Müller hat neue Messungen gemacht, aus denen er aus dem zeitlichen Verlauf den Wert für ganz frische Lsgg. zu —0,41 Volt extrapoliert, wenn Pt in einer in bezug auf Hypojoditsauerstoff 0,01 n., und in bezug auf KOH- und KJ n.-Lsg. steht. Aus weiteren Messungen ergibt sich, daß bei 0° gegen die n.-H˙-Elektrode das Potential von:

n.-KJ, 0,01 n.-J | Pt = — 0,487 Volt und von:

n.-KJ, n.-$KHCO_3$, 0,01-n.-J | Pt = — 0,481 Volt ist.

In letzterem Falle bedeutet J das freie Jod und die mit ihm im Gleichgewicht stehende Menge HOJ, welche hier etwa 10% des gesamten zugesetzten Jods ausmacht. Es ergibt sich, daß die Potentiale, welche die gleiche Menge J_2 einmal in einer neutralen und dann in einer n.-alkalischen n.-KJ-Lsg. ausübt, nur um 0,077 Volt auseinander liegen. Lorenz und Wehrlin[5] haben die analoge Zahl

---

1) Z. anorg. Chem. **24**. 247; Jahrb. **7**. 205.
2) Z. Elektroch. **7**. 1048; Jahrb. **8**. 232.
3) Z. physik. Chem. **27**. 257 (1898).
4) Z. physik. Chem. **10**. 396. Vgl. Neumann, ebenda **14**. 193.
5) Z. Elektroch. **6**. 449 u. 450; Jahrb. **7**. 253.

für Chlor zu 0,45 gefunden; der Grund dafür ist, daß mehr freies Jod neben OH′ existieren kann als Chlor. Nach Crotogino ist bei einer Elektrolyse einer n. neutralen KJ-Lsg. 0,56 Volt erforderlich. Ist die Stromdichte klein, so diffundiert das abgeschiedene Jod von der Elektrode fort; daher fand Nernst[1] die Zers-spannung von $^1/_1$ n.-HJ schon bei 0,52 Volt. In alkalischer Lsg. wird nun das Jod schneller fortgenommen, so daß man da schon erheblich unter 0,56 Volt reichlichen Stromdurchgang findet. Nach Auffassung der Vff. besteht der primäre anodische Vorgang in

$$2\,J' + 2\,\oplus \rightarrow J_2.$$

Das frei gewordene Jod würde dann sekundär mit dem Alkali Hypojodit geben und dabei zum Teil wieder sich ionisieren. Will man diesen Umweg nicht annehmen, so kann man auch folgenden Vorgang gelten lassen:

$$J' + HO' + 2\,\oplus \rightarrow HOJ \quad \text{und} \quad J' + 2\,OH' + 2\,\oplus \rightarrow JO' + H_2O.$$

Aus Messungen von Dony-Hénault[1] und Müller über die depolarisierende Kraft von OH′ auf die Jodentladung ergibt sich, daß je höher die anodische Stromdichte ist, um so größer auch die an der Anode auftretende Menge Jod in alkalischer Jodidlsg. ist. Eine gleichzeitige O_2-Entw. durch OH′-Entladung ist wegen des größeren Potentials dieses Vorganges gegenüber der Jodentladung nur bei starker Verd. und starker Alkalität und bei sehr hoher Stromdichte zu erwarten. Das in neutraler KJ-Lsg. an der Anode entstehende Jod bildet mit der ihm äquivalenten Menge KOH Hypojodit, und dieses wandelt sich mit großer Gschw. in Jodat um. Es sind also nur sehr kleine Mengen JO′ vorhanden, so daß dieses für die Jodatbildung durch anodische Oxydation nicht herangezogen werden kann. Vielmehr ist zweifellos, daß die Jodatbildung bei der Elektrolyse neutraler KJ-Lsgg. ausschließlich sekundär ist. In alkalischer Lsg. ist eine etwas größere JO′-Konz. möglich. Hier wäre neben der sekundären Jodatbildung auch eine primäre denkbar. In wie weit dieselbe nebenher eintritt, ist nicht entschieden. Perjodat bildet sich schwer, weil Jodid mit Perjodat unter Jodatbildung reagiert.

Vff. beschreiben nunmehr eine Anzahl von Versuchen, bei denen sie unter versch. Bedingungen Jodidlsgg. elektrolysierten. Allgemein ergaben sich Kurven mit der Abzisse „Zeit“ und der Ordinate „Ausbeute“, die den für Chloridlsgg. gefundenen sehr ähnlich sind[2]. Anfangs entsteht ausschließlich oder wesentlich Hypojodit, etwas später Jodat; allmählich wird die Hypojoditkonz.

1) Z. Elektroch. 7. 59; Jahrb. 7. 227. 2) Jahrb. 6. 205 Fig. 36.

konst., und dann ist das Jodat das alleinige Produkt der Elektrolyse. Dieser Verlauf tritt stets hervor. Wie besondere Versuchsbedingungen die Sache ändern, geht aus folgendem hervor:

Einfluß der Alkalität.
Stromstärke 0,5 Amp., Temp. 0°, Jodkaliumgehalt 1,0-n.

Alkalität	0,5-n.	1,0-n.	2,0-n.
Milligramm Hypojoditsauerstoff in 100 ccm	9,48	11,45	13,45

Einfluß des Jodkaliumgehaltes.
Stromstärke 0,3 Amp., Temp. 0°, Alkalität 1,0-n.

Jodkaliumkonz.	0,33-n.	1,0-n.	3,0-n.
Milligramm Hypojoditsauerstoff in 100 ccm	14,6	10,6	8,08

Einfluß der Temperatur.
Stromstärke 0,5 Amp., Jodkaliumgehalt 1,0-n., Alkalität 1,0-n.

Temp.	—7°	0°	13°	33°
Milligramm Hypojoditsauerstoff in 100 ccm	16,4	11,4	10,2	4,7

Einfluß der Stromstärke.
Temp. 0°, Jodkaliumgehalt 1,0-n., Alkalität 1,0-n.

Stromstärke in Amp.	0,3	0,5	1,0
Milligramm Hypojoditsauerstoff in 100 ccm	10,6	11,4	19,1

Diese Versuche zeigen, daß um so höhere Hypojoditkonzz. erreicht werden, je größer der Alkaligehalt, je geringer der Jodidgehalt und die Temperatur und je höher die Stromdichte ist. Die Deutung dieser Erscheinung ist, daß das durch anodische Vorgänge gelieferte Hypojodit sekundär in Jodat übergeht, bis die Gschw. dieses Vorganges ebenso groß ist, wie die, mit der es vom Strom erzeugt wird. Von da ab bleibt seine Konz. konst. Bestimmungen der anodischen O_2-Entw. ergaben, daß in der ersten Zeit sehr wenig O_2 entsteht, erst wenn die Jodidkonz. etwa 0,055 n. ist, macht sich Auftreten von O_2 bemerkbar. Natürlich hängt das von der Stromdichte ab, und die O_2-Entw. tritt vor allem leicht ein, wenn die Jodidlsg. verd. ist, und man mit glatter Anode operiert, so daß eine hochgradige Verarmung von Jodionen an der Anode möglich ist.

Für die elektrolytische Darstellung von Alkalijodaten[1] sind also folgende Bedingungen zweckmäßig: Das zu elektrolysierende KJ wird in mindestens normaler, womöglich aber höherer Konz. angewandt, die Lsg. in bezug auf freies Alkali etwa 0,5-normal gemacht und auf je 100 ccm mit 0,2 g K_2CrO_4 versetzt. Als Anode dient

1) Vergl. auch Elbs, Übungsbeispiele, S. 30.

ein blankes, senkrecht hängendes Pt-Blech, welches im Abstande von 1,5 bis 2 cm zwischen zwei parallel angeordneten Pt-Gitterkathoden sich befindet. Elektrolyse unter Rühren mit Anodenstromdichte von etwa 0,01 Amp./qcm, bis die Spannung über 2 Volt steigt, und O_2 auftritt. Man entfernt das am Boden ausgeschiedene Jodat aus der Lsg. Zur möglichst weitgehenden Ausnutzung des KJ setzt man die Elektrolyse fort bis etwa 10 % über die theoretisch erforderliche Strommenge.

Elektrolyse in geschmolzenen Elektrolyten.

Die Polemik, die im vorigen Jahre begonnen wurde über Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron setzen Richard Lorenz[1] einerseits und Le Blanc und J. Brode[2] andererseits im Berichtsjahre fort. Bei der Polemik ist nicht viel herausgekommen, weil beide auf ihrem Standpunkt beharren, es mögen nur einige Versuche von Lorenz über Passivierung von Metallen mitgeteilt werden. Es handelt sich um die Frage, ob Eisen oder Nickel zu Messungen von Zers-spannungen von geschmolzenem Ätznatron benutzt werden können. Lorenz fand, daß, wenn man diese Metalle ohne äußeren Strom einer Kohlenelektrode gegenübersetzt, sie zuerst Anoden sind, daß sie aber nach 1—2 Minuten passiv werden und von da ab die Kohle Anode wird. Die Umwandlung und die Konstanz des schließlichen Wertes der Zers-spannung bei Polarisation von außen tritt bei beiden Metallen ziemlich schnell ein. Übrigens verhalten sich, wie Lorenz durch Versuche zeigt, Cu, Ag und Pt ganz ähnlich. Worauf die Passivität beruht, ist nicht sicher, vielleicht spielt Na_2O_2 eine wesentliche Rolle. Wenn man eine alte Schmelze, die durch dauernden Gebrauch ihre passivmachende Eigenschaft verloren hat, in der also die eingetauchten Metalle nur sehr langsam passiv werden, mit Na_2O_2 versetzt, so erhält sie dadurch die schnell passivierende Wirkung frischer Schmelzen wieder.

Richard Lorenz und W. Clark ist es in einer Arbeit Über die Darstellung von Kalium aus geschmolzenem Ätzkali[3] gelungen, aus KOH größere Mengen von K darzustellen. Le Blanc und Brode[4] haben dies vergebens versucht und sehen die Ursache ihres Mißerfolges in der starken Absorption von Luftsauerstoff durch die Schmelze. Nach der von Lorenz früher angegebenen Auffassung besteht der Metallverlust hauptsächlich darin, daß die

1) Z. Elektroch. 9. 155—160, 333—353. 2) Ib. 9. 230—231.
3) Ib. 9. 269—271. 4) Ib. 8. 817; Jahrb. 9. 339, 509, 511.

Metalle als Nebel sich in der Schmelze verteilen und so an der Anode verbrannt werden. Wenn man die Kathode einkapselt, so erhält man z. B. bei der $PbCl_2$-Elektrolyse bessere Ausbeute. Vff. verhinderten durch solche Einkapselung die Bildung der Nebel, indem sie ihre Eisenkathode in den Boden eines Magnesittiegels einführten und diesen mit der Öffnung nach unten in die Schmelze stellten. Die Elektrolyse geht sehr ruhig vor sich; nach einiger Zeit läßt man die Schmelze etwas abkühlen, bis sie zähe geworden ist, hebt den Tiegel heraus und zerschlägt ihn unter Petroleum. Eine Elektrolyse mit 13,4 Amp. bei 15 Volt ergab 58% Stromausbeute an K, so daß man leicht größere Mengen auf diese Weise herstellen kann. Ein Versuch, auf ähnliche Weise Baryum herzustellen, gelang nicht.

Eingehende Studien über die Abscheidung der wichtigeren Alkali- und Erdalkalimetalle aus ihren geschmolzenen Haloidsalzen[1] veröffentlicht Lorenz Stockem. Er versuchte die Strömung im Elektrolyten durch verschiedene Kunstgriffe zu verhindern, was aber nur zum Teil gelang. Na löst sich in NaCl, aber es ist unwahrscheinlich, daß sich dabei ein Natriumsubchlorid bildet. Die Lsl. ist bei höherer Temp. größer. Kühlt man die Schmelze ab, so findet man in ihr fein verteiltes Na, aber weniger als einer Subchloridbildung entspricht. Wahrscheinlich liegt hier ein Gleichgewicht vor, welches bei höherer Temp. mehr nach der Seite der Subchloridbildung verschoben ist. Ferner gelang es dem Vf. Strontium und Calcium in schwammiger Form zu gewinnen. Über die Methode siehe Kapitel Metalle. Baryum zu gewinnen gelang nicht. Bei Sr konnte die Bildung eines roten Subchlorides nachgewiesen werden. Die betreffenden roten Kristalle entsprachen der Zus. SrCl, und waren in ihrem kristallographischen Verhalten vollkommen anders als $SrCl_2$.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2$ erhält man bekanntlich äußerst schwer Ba, und zwar ist verschiedentlich vermutet worden, daß das Ba mit dem Chlorid leicht Subchlorid bildet. In einer Arbeit Über die Darstellung des Baryums[2] hat Guntz das aus Amalgam gewonnene Ba auf $BaCl_2$ einwirken lassen, und hat eine braune kristallinische Substanz von der Zusammensetzung BaCl bekommen. Es zersetzt Wasser und spaltet sich bei 1000° im Vakuum in Ba und $BaCl_2$.

---

1) Dissertation Aachen, 1903.

2) Bull. soc. chim. [3] **29**. 483—490; Chem. Centr. **1903**. II, 235.

Nach einer andern Veröffentlichung Über die Subsalze des Baryums[1] erhielt Guntz durch Erwärmen von Na mit $BaCl_2$ über 800° ein Salz von der Zusammensetzung BaClNaCl. Ebenso entsteht BaFNaF, BaBrNaBr und BaJNaJ. Verf. bespricht den Einfluß dieser Salze bei der Elektrolyse von Mischungen von Na- und Ba-Salz. Interessant ist, daß diese Subsalze, mit Hg behandelt, Ba-Amalgam ergeben. Deshalb erhielt Kerp eine Reduktion von $BaCl_2$ durch Na bei Ggw. von Hg. Es hilft bei dieser Reduktion die Bildungsenergie des Ba-Amalgams, die größer zu sein scheint, als die des Na-Amalgams. Sonst ist eine Reduktion auch unmöglich, denn Ca ist schon ein stärkeres Metall als Na, es scheidet Na aus seinen geschmolzenen Salzen ab, um so mehr aber Ba.

In einer Arbeit Über die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte und Stromausbeute elektrolysierte A. Appelberg[2] $PbCl_2$ in einem V-Rohr und bestimmte die Abhängigkeit der Ausbeute von der Stromdichte. Mit abnehmender Stromdichte nimmt die Stromausbeute ab, aber die Stromausbeutekurve geht nicht durch den Nullpunkt, sondern es gibt eine Minimalstromstärke, bei welcher die Ausbeute Null wird. Die Polarisation ist bei höherer Stromdichte ungefähr konst., bei niederen Stromdichten von der Stromdichte abhängig. Die Chlorausbeuten stimmen einigermaßen mit den Bleiausbeuten überein. Elektrolysiert man eutektische Mischungen von $PbCl_2$ und KCl oder $PbCl_2$ und NaCl, so bildet das Metall keine Nebel im Elektrolyten, weil das Blei in der Salzmischung wenig lsl. ist und man bei tiefer Temp. arbeiten kann. Die Metallausbeute ist dort eine dem Faradayschen Gesetz entsprechend quantitative. Bei einer sehr kleinen Stromdichte sinkt aber auch hier die Ausbeute. $FeCl_3$ verringert die Bleiausbeute, weil es einen Reststrom unterhält, und zwar um so stärker, je größer seine Konz. ist. Vf. gibt eine von Lorenz aufgestellte Formel, die die Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromstärke zu berechnen gestattet.

Analyse.

Elektroanalyse. — F. M. Perkin beschreibt in einem Vortrag vor der Faraday-Society einige Elektroden für elektroanalytische Zwecke[3]. Die erste ist eine Fahne aus Pt-Gaze, der an beiden Seiten

---

1) C. r. **136** 749—751. 2) Z. anorgan. Chem. **36**. 36—75.

3) Electroch. and Metall. **3**. 22—27; Elektroch. Z. **9**. 203—205; Vortr. vor d. Farad.-Soc. 30. 6. 33; Electrician **51**. 664; Chem. N. **88**. 102—104.

ein zickzackförmig gebogener Pt-Draht als Anode gegenüber steht. Der Vorteil dieser Kathodenform ist das geringe Gewicht, 15 g. Ferner beschreibt Perkin eine zylindrische Pt-Gazeelektrode, die an einer rotierenden Welle befestigt ist. Die ganze Anordnung ergibt sich ohne weiteres aus der Fig. 52.

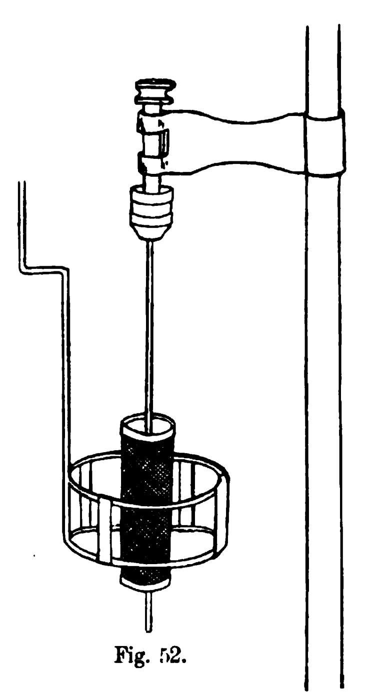


Fig. 52.

Auch F. A. Gooch und H. J. Medway beschreiben eine rotierende Kathode zur elektrolytischen Bestimmung von Metallen[1]. Als Kathode dient das Äußere eines Pt-Tiegels, der von einem Kork dicht verschlossen ist. Durch den Kork hindurch geht eine Welle, die zu gleicher Zeit die Achse eines kleinen Elektromotors ist. Es gelang den Vff., mit diesem App. in 20—25 Minuten eine brauchbare Cu-Analyse zu machen.

E. S. Shepherd beschreibt ebenfalls einen App. zur elektrolytischen Metallbestimmung mit rotierender Kathode[2]. Als Kathode benutzt er eine wagerechtliegende durchlochte Pt-Scheibe, durch deren Mitte ein senkrechter Pt-Stab geht, der seinerseits wieder an der Achse eines Elektromotors befestigt ist. Vf. hat mit seinem App. Cu-Bestimmungen in Chalkopyrit und Zn-Bestimmungen in der Blende innerhalb 30—40 Minuten mit gutem Erfolge gemacht.

Entschieden überraschend ist eine Arbeit von Franz F. Exner über die schnelle Ausscheidung von Metallen auf elektrolytischem Wege[3]. Vf. läßt die Anode rotieren. Als Kathode dient eine gewöhnliche Pt-Schale, als Anode eine federnde, hartgezogene Pt-Spirale, die mit einer Gschw. von 500 bis 600 Umdrehungen pro Minute rotiert. Zur Fällung von Cu wurde die Lsg. erwärmt, dann der Strom geschlossen, ohne daß die Heizung weiter getrieben wurde. Die Cu-Bestimmung geschah aus salpetersaurer Lsg., aus einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_2 + NH_3$, einer solchen von $NH_4NO_3 + NH_3$ oder aus cyankalischer Lsg. Die Lsg. blieb warm, da eine Stromdichte von 3 bis 5 Amp. pro 100 qcm angewandt wurde. Die Versuche

1) Z. anorgan. Chem. **35**. 414—419; Chem. N. **87**. 284—289; Sill. J. **15**. 320.
2) J. Physic. Chem. **7**. 568—570. 3) J. Am. Chem. Soc. **25**. 896—907.

stimmten in zwei Fällen absolut, in einem Fall auf 0,04 %. Die Zeitdauer war bei $CuSO_4$ 2—5 Minuten. Die Elektrolyse der anderen obengenannten Lsgg. nahm in keinem Falle mehr als 20 Minuten in Anspruch. In ähnlicher Weise wurden die Metalle Ni, Zn, Ag, Bi, Hg, Co, Cd, Pb, Mo, Sn, Au und Sb bestimmt. In allen diesen Fällen gelang es innerhalb höchstens 20 Minuten quantitative Niederschläge zu erhalten. In ähnlicher Weise wurden auch Trennungen des Cu vom Ni und Zn gemacht.

Nähere Versuchsbedingungen sind von Exner angegeben für die Bestimmung von Cu in $CuSO_4$ aus schwefelsaurer, salpetersaurer Lsg., ferner aus Lsgg., die $(NH_4)_2SO_4$ und NH_3, oder $(NH_4)NO_3$ und NH_3 oder Cyankalium enthalten. In allen Fällen wurden gute Resultate erhalten. Ebenso gelang die Bestimmung von Ni in $NiSO_4$, und in $(NH_4)_2SO_4 + NH_3$ sowie in $CH_3COOH + NH_3$ enthaltender Lsg. Zn fällt quantitativ aus einer $ZnSO_4$-Lsg., die Natriumacetat und Essigsäure oder NaOH enthält. Aus KCN-Lsg. fallen Ni und Zn nicht, wohl aber Ag. Mit Bi in $Bi(NO_3)_3$ erhielt Vf. nur aus salpetersaurer Lsg. oder als Bi-Amalgam gute Resultate. Hg fällt aus salpetersaurer, Co besser aus einer NH_3 und Na-Acetat enthaltenden Essigsäure als aus NH_3 enthaltender $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. Cd wurde in schwefelsaurer, in Na-acetat und K_2SO_4 enthaltender Lsg. und in NaOH enthaltender KCN-Lsg. elektrolysiert und quantitativ niedergeschlagen, Fe in Ammonoxalat und Oxalsäure enthaltender, Pb in salpetersaurer. Natriummolybdat läßt sich in K_2SO_4 enthaltender schwefelsaurer Lsg., Zinnammonchlorid in Ammonoxalatlsg., Gold in KCN-Lsg. bestimmen. $SbCl_3$ wurde in HCl gelöst und nach Zusatz von NaOH, NaSH und KCN elektrolysiert. Cu wurde von Ni und von Zn in einer Lsg., die neben NH_4NO_3 freie HNO_3 enthielt, getrennt.

Außer obigen sind eine Reihe mehr oder weniger neuer Methoden angegeben worden. So benützt A. Hollard in einer Arbeit Anwendung der Theorie der galvanischen Elemente auf die quantitative Trennung der Metalle[1] die EMK in der elektrolytischen Zelle zur Absch., z. B. die EMK von Zn | Ni zur Absch. des Ni aus einer Mischung $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ und NH_3. In einem zylindrischen Glasgefäß, das die Ni-Zn-Lsg. enthält, steht ein zylinderförmiges Pt-Drahtnetz, fast bis zur Oberfläche der Lsg. reichend. Von oben hinein taucht eben ein Anodengefäß, ein mit einem Diaphragma verschlossener Glaszylinder, enthaltend $MgSO_4$-Lsg. und eine Zn-Anode. Diese wird mit dem Drahtnetz kurz geschlossen.

---

1) Bull. soc. chim. (3) 29. 116—122.

Bei einer fast den Siedepunkt erreichenden Temp. scheidet sich in dem Element das Ni quantitativ und gut haftend an dem Pt-Drahtnetz ab. Es ist nicht vorteilhaft, die Mengen 0,5 g Ni und 1 g Zn in der Lsg. zu überschreiten.

In einer anderen Veröffentlichung (Einige Anwendungen der Theorie der Elektrolyse auf die Trennung der Metalle voneinander[1]) stellt Hollard Versuche zusammen, die er an anderen Orten veröffentlicht hat. Als Mittel zur Erleichterung der Elektroanalyse schlägt er vor, den Wid. des Bades zu vermindern, indem man die Entw. von Gas an der Anode unterdrückt, sei es durch lsl. Anoden oder durch Einführung eines Reduktionsmittels wie z. B. SO_2 (vgl. S. 485). Ferner bespricht Vf. den Einfluß der Kathodennatur, z. B. den Einfluß, den die Kathode auf die Entw. des H_2 hat, deren Vermeidung ja für die Metallabscheidung von Wichtigkeit ist. Die Betrachtungen gehen von der bekannten Überspannung der Metalle aus (vgl. S. 484). Schließlich wird der Einfluß von Komplexsalzen auf die Elektroanalyse besprochen.

Edgar F. Smith (Benutzung von Quecksilberkathoden bei der Elektroanalyse[2]) benutzt ein Becherglas, in das unten die Pt-Elektrode eingeschmolzen und dessen Boden mit Hg bedeckt ist. Als Anode dient im allgemeinen ein Pt-Stab. Bei der Elektrolyse von Sulfaten ist es so möglich, sowohl das Metall als auch die Schwefelsäure quantitativ gleichzeitig zu bestimmen. Das Metall wird auf dem Hg abgeschieden und bildet Amalgam. Nach vollendeter Elektrolyse wird die Fl. abgehebert, das Amalgam gewaschen und in der übrig gebliebenen Lsg. und dem Waschwasser H_2SO_4 titrimetrisch bestimmt, während das Amalgam gewogen wird. Es gelang Vf. auf diese Weise Metalle und SO_4 in $CuSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$ und $FeSO_4$ gleichzeitig zu bestimmen. Da U, Ti, Zr und Th nicht ausfallen, so läßt sich Fe von diesen Metallen trennen. Es scheint, daß diese Methode auch bei der Analyse von Nitraten brauchbar ist, wenigstens fand unter den innegehaltenen Bedingungen bei $Ni(NO_3)_2$ keine Reduktion zu NH_3 statt. Sehr hübsch ist die Methode, die Vf. zur gleichzeitigen Bestimmung des Metalls und des Halogens in Alkali- und Erdalkalihaloïden beschreibt. Das Verfahren ist so wie oben, nur daß als Anode ein versilbertes Pt-Drahtnetz eingehängt wird. Das Netz schwärzt sich bei der Elektrolyse, von unten beginnend. Wenn die Schwärzung nicht weiter fortschreitet, so ist die Elektrolyse beendet; das Netz wird herausgehoben und gewogen. Die Zunahme

---

1) El. Rev. 44. 327—330. 2) J. Am. Chem. Soc. 25. 883—892.

ist Cl, Br oder J. Nun wird ein Pt-Draht hineingehängt und dieser zur Kathode gemacht, während das Hg, welches vorhin das Alkalimetall zu Amalgam aufnahm, Anode wird. Das Alkalimetall geht als Hydroxyd in Lsg. und wird dann titriert. Ähnlich konnten in $BaCl_2$- und $SrCl_2$-Lsg. Metall und Halogen in genügender Übereinstimmung nebeneinander bestimmt werden.

Über die quantitative Fällung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse macht H. Danneel[1] eine Reihe von allgemeinen Bemerkungen. Er bespricht die Fragen: Was wissen wir über Analyse? Unter welchen Umständen scheiden Sie die Metalle gut, d. h. in kohärenter oder wägbarer Form ab? Wann sich die Metalle absch., d. h. bei welcher Spannung und welche Metalle am leichtesten, darüber gibt ohne weiteres die Nernstsche Formel Aufschluß. Um dieselbe aber anwenden zu können, müssen wir über die elektrolytischen Lsg-tensionen sämtlicher Metalle und über die Ionenkonz. der versch. Metalle in den für die Elektroanalyse gebräuchlichen Lsgg. orientiert sein. Vf. betont, daß es wichtiger ist, diese grundlegenden Kenntnisse sich zu erwerben, als neue Verfahren auszuarbeiten. Zum Schluß behandelt er das Problem über die kohärente resp. schwammige Absch. von Metallen. Vgl. S. 422.

In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion betont F. Förster die Notwendigkeit, die bekannten Verfahren gründlich durchzuarbeiten und zuverlässig zu machen, resp. da, wo sie unbrauchbar erscheinen, den Grund der Unbrauchbarkeit zu ermitteln. Man bezeichne die Analyse oft als Kunst, in Wirklichkeit sei sie aber eine Benutzung wissenschaftlicher Prinzipien und keine Kunst. Er lobt gegenüber der Classenschen Schale und besonders gegenüber dem Mansfelder Konus die Drahtnetzelektrode.

Eine sehr eingehende und für die Analyse wichtige Arbeit ist von J. E. Root veröffentlicht worden (Elektrochemische Analyse und Spannungsreihen)[2]. Vf. sucht die sämtlichen elektroanalytischen Metalltrennungsmethoden in zwei Rubriken einzuteilen, Analyse mit konst. Strom und Analyse mit konst. Spannung. Im letzteren Fall hält man eine Spannung konst., bei der das eine Metall ausfällt, das andere nicht. Im ersten Fall kümmert man sich nicht um die Spannung, sondern sorgt nur dafür, daß man eine Stromstärke hat, bei der das eine Metall ausfällt, das andere aber nicht vor einem gasförmigen oder in der Lsg. lsl. Metall (fast stets H) ausgeschieden wird. (Ein Wesensunterschied liegt aber wohl kaum vor, man elek-

1) Z. Elektroch. 9. 760—765. 2) J. Physic. Chem. 7. 428—465.

trolysiert in einem wie im anderen Falle mit einer Spannung, die unterhalb der Zers-spannung des zweiten Metalles liegt, nur daß man beim ersten Fall nicht so vorsichtig zu sein braucht, da die Absch-spannung des Wasserstoffes zwischen beiden liegt.) — Vf. hat sich die höchst dankenswerte Mühe gemacht, von einer Anzahl von analytischen Mischungen (70 Lsgg.) die Kurven, „Stromstärke | Spannung" aufzunehmen, d. h. die Zers-spannungen zu messen und danach Spannungsreihen für die versch. Lsgg. aufzustellen. Wir geben nur die letzteren hier wieder. Die Zahlen folgender Tabellen bedeuten die Spannung, bei der die Metalle an der Kathode erschienen, wenn die Anode Pt war. Ein * bei Zn bedeutet, daß die Kathode Cu war. Gelang die Absch. des Metalles aus einer Lsg. überhaupt nicht, so ist das durch > markiert; die hinter dem >-Zeichen stehende Zahl ist diejenige Spannung, bis zu welcher der Versuch getrieben wurde, ohne daß das Metall an der Kathode erschien.

Spannungsreihe in N/4 KCN[1] + 0,2 g Metall pro 200 ccm

Temp. 20°		Temp. 60°	
Ag	2,04	Ag	1,8
Hg	2,2	Hg	2,0
Bi	2,5	H	2,5
H	2,74	Cu	2,6
Cd	2,8	Cd	2,8
Zn	> 4,5	Zn	> 4,1
Ni	> 4,2	Ni	> 3,5
Cu	> 4,4		

Spannungsreihe in 2 N/1 KCN[2] + 0,2 g Metall pro 200 ccm

Temp. 20°		Temp. 60°	
Hg	1,98	Ag	1,67
H	2,3	Hg	1,87
Cd	2,5	Cd	2,3
Ag	2,9	H	2,65?
Cu	> 3,3	Cu	> 3,3
Zn	> 3,3	Zn	> 3,3
Ni	> 3,5	Ni	> 3,5

Fast gesättigte Ammoniumoxalatlsg. + 0,1 g Metall in 175 ccm

Temp. 60°

Hg	0,65	Cd	1,8
Cu	1,0	Ni	1,9
Bi	1,15	Co	1,9
Sb	1,2	Fe	1,9
H	1,45	Sn	2,1
Pb	1,55	Zn	2,6*

Spannungsreihe in saurer Phosphatlsg. 4,5 g N_2HPO_4 + 1,9 g H_3PO_4 + 0,1 g Metall in 150 ccm

Temp. 60°

Ag	1,2	Pb	2,85
Hg	1,3	Cd	2,9
Cu	1,75	Zn	3,15*
Bi	1,9	Co	> 3,5
H	1,9	Ni	> 3,5
Sb	2,0	Sn	> 3,5

1) Vf. gibt im Text an, daß er Cyanidlsgg. von „260,4 g KCN pro Liter (4 N)" benutzt habe. In den Tabellen aber schreibt er: N/4 KCN. Vermutlich soll das 4 N heißen.

2) Was 2 N/1 heißen soll, ist nicht mitgeteilt. Wahrscheinlich 2 normal, denn der Wasserstoffknick liegt hier tiefer, also ist die Lösung weniger alkalisch gewesen als N/4.

Spannungsreihe in Phosphatlsgg.: 0,75 g H_3PO_4 + 0,1 g Metall pro 130 ccm

Temp. 60°

Ag	1,3	H	2,25
Hg	1,3	Cd	2,4
Cu	1,6	Zn	2,7*
Bi	1,9	Zn	3,4
Sb	2,1	Co	2,9
Pb	2,2	Ni	> 3,5
		Sn	> 3,5

Spannungsreihe in ammoniakalischer Tartratlsg.: 7,5 g kristall. Weinsäure und 35 ccm NH_3-Lsg. vom spez. Gew. 0,92 + 0,1 g Metall auf 170 ccm

Temp. 60°

Ag	1,0	Co	2,0
Hg	1,2	Cd	2,1
Pb	1,3	Zn	2,3
Bi	1,3	Ni	2,3
Cu	1,65	Sn	> 4,8
H	1,9		

Spannungsreihe in alkalischer Tartratlsg.: 5 g kristall. Kaliumnatriumtartrat + 25 ccm NaOH (spez. Gew. 1,28 bei 20°) + 0,1 g Metall in 150 ccm

Temp. 20°

Zn	1,7	Bi	2,0
Cu	1,75	Sb	2,0
Co	1,75	Sn	> 3,0
Pb	2,0	Ni	> 2,8
H	2,0		

Hieraus ergibt sich folgendes Es hat keinen Zweck, der phosphorsauren Lsg. außer Phosphorsäure noch Phosphat hinzuzufügen. Man kann ferner sehen, welche Metalle sich mit „konst. Strom“ trennen lassen, nämlich die, zwischen denen Wasserstoff liegt. Diese Folgerung ist aber, was Vf. übersehen hat, überall dort, wo Legierungsbildung eintreten kann, nicht exakt. Z. B. lassen sich bekanntlich die Alkalimetalle leicht ausscheiden, wenn gleichzeitig Hg vorhanden ist, ohne daß der H rettend dazwischen tritt. Die meisten bekannten Trennungsmethoden sind Trennungen mit „konst. Strom“. Einige weitere Zers-spannungsmessungen sind:

Lösung	Temp.°	Spannung	Eben eintretender Kathodenvorgang	Eben eintretender Anodenvorgang
1 n. $ZnSO_4$	20	2,75	Metall	Gas
1 n. $MgSO_4$	20	2,75	—	„
dasselbe	20	3,1	Gas	„
1 n. Na_2SO_4	20	3,0	—	„
dasselbe	—	3,35	Gas	„
10 g $(NH_4)_2SO_4$ . . .	20	1,85	—	„
+ 30 ccm NH_3 (0,92)	20	2,35	Gas	„
+ 0,2 Ni als $NiSO_4$.	20	2,95	Metall	„
dasselbe	60	2,0	„	„

Lösung	Temp.°	Spannung	Eben eintretender Kathoden-vorgang	Eben eintretender Anoden-vorgang
dasselbe, Cd statt Ni	20	2,1	—	Gas
dasselbe	—	2,4	Metall	"
dasselbe	60	2,3	"	"
10 g $(NH_4)_2SO_4$ . . . + 4 ccm H_2SO_4 (1,09) + 0,2 Ni als $NiSO_4$.	20	2,0	Gas	"
dasselbe	—	2,7	Metall	"
dasselbe	60	1,95	—	"
dasselbe	60	2,2	Gas	"
dasselbe	60	2,8	Metall	"
dasselbe, Cd statt Ni	20	2,4	—	"
dasselbe	20	2,8	Metall	"
dasselbe	60	2,32	"	"
dasselbe, 8 ccm H_2SO_4, $NiSO_4$	20	2,2	Gas	"
dasselbe	20	3,7	Metall	"

Merkwürdig ist der Einfluß des $CdSO_4$ auf die H_2-Entw.; die Entw. wird um 0,8 Volt hinausgeschoben. Beachtenswert ist ferner die Tatsache, daß man in Natriumtartratlösung Ni von Co muß trennen können. — Dasselbe Thema und dieselben Versuche bespricht Bancroft[1], unter dessen Leitung die Arbeit gemacht worden ist, in einem Vortrag vor der American Electrochemical Society.

P. Denso behandelt in einer Veröffentlichung Beiträge zur Kenntnis der quantitativen elektrolytischen Metallabscheidung[2] die von Freudenberg zuerst angewandte Methode von Le Blanc zur elektro-analytischen Trennung von Metallen. Dieselbe ist vorteilhaft bei der Trennung des Cu von Zn, Cd, Fe, Ni und Co zu verwenden. Die Zers-spannungen in saurer Lsg. sind für $ZnSO_4$ 2,54, für $CdSO_4$ 2,24, für $NiSO_4$ 2,09, für $CuSO_4$ 1,48 Volt. Man sieht, daß die Spannung eines Akk. für die Trennung des Cu von den übrigen Metallen gerade geeignet ist. Die Elektrolyse, die ohne jede Beaufsichtigung vor sich gehen kann, bei der das Cu tadellos ausfällt, dauert sehr lange, so daß man gezwungen ist, über Nacht zu arbeiten. Diese Zeitdauer kann man erniedrigen durch Erhöhung der Stromstärke, wenn man das Kathodenpotential z. B. durch Rühren

1) Trans. Am. Electroch. Soc. **3**. 85—93; Electroch. Ind. **1**.

2) Z. Elektroch. **9**. 463—470.

erniedrigt, oder wenn man das Anodenpotential erniedrigt, indem man die Pt-Anode platiniert, oder wenn man den Wid. verringert, indem man Säure hinzufügt. Vf. hat die Trennung durch methodische Änderung dieser drei Faktoren durchgeführt und es gelang ihm, die Absch-zeit auf die Hälfte zu reduzieren. Die Bewegung des Elektrolyten geschah dadurch, daß die aus einem spiralförmig gewundenen Pt-Draht bestehende Anode an dem Klöppel einer kleinen elektrischen Klingel befestigt wurde. Weiter behandelt Vf. die Absch. von Cd, Ni und Zn aus saurer Lsg. Cd scheidet sich aus schwefelsaurer Lsg. gut ab, auch wenn man mit der Stromstärke auf 0,29 Amp. und mit der Säurenkonz. auf 2 n. heraufgeht. Ni scheidet sich nur aus sehr schwachsaurer Lsg. gut ab, man muß also vorher neutralisieren. Zn aus Säurelsg. vollständig abzuscheiden, gelingt nicht, Vf. bedient sich dazu der Cyanidmethode. — Zur Trennung von Cu von Ni braucht man nur einen Akk. direkt an die Elektroden zu setzen, nach der CuFällung mit Soda zu neutralisieren und mit zwei Akk. weiter zu arbeiten.

Die Trennung des Cu von Cd ist noch einfacher. Man elektrolysiert erst mit einem, und nach Ausscheidung des Cu und Auswechslung der Elektrode mit zwei Akk. mit kleinem Vorschaltwid. Um Cd von Zn zu scheiden, elektrolysiert man zunächst in 0,2 n. H_2SO_4-Lsg. bei 2,6 Volt. Das Cd wird vollständig Zn-frei. Ist sehr viel Zn vorhanden, so macht man die Lsg. noch etwas saurer. Die Tabelle zeigt, daß die Trennung vollkommen sicher gelingt.

		J	*E*	Zeit in Stunden	Bemerkungen
Cu angew. 0,1307	Cu gef. 0,1307	—	2	über Nacht	—
Cd angew. 0,1060	Cd gef. 0,1057	0,18	2,85	desgl.	—
Zn angew. 0,1004	Zn gef. 0,1003	0,25	3.0	desgl.	Aus Kalium-Zink-cyanidlösung

A. Hollard bespricht den Einfluß der Natur der Kathode auf die quantitative Trennung der Metalle[1]. Es handelt sich um Anwendung der Resultate von Caspari (Überspannung) auf die Metalltrennung. Die Absch. eines Metalls ist natürlich nur dann quantitativ zu erreichen, wenn man die H_2-Entw. hintanhalten kann, und dafür ist wiederum die Überspannung der Metalle maßgebend. Die sich hieran anschließenden Bemerkungen des Vf. bieten im allgemeinen für unsere Leser nichts Neues.

1) Bull soc. chim. (3) **29**. 217—221; Chem. N. **88**. 5—6.

A. Hollard und Bertiaux meinen in einer Arbeit Einfluß der Gase auf die Metalltrennung durch Elektrolyse, Trennung von Nickel und Zink[1], daß die Trennung der wasserzersetzenden Metalle nur deshalb nicht gelingt, weil zu wenig Strom hindurchgeht und daß man die Trennung somit erreichen müsse, wenn man den Wid. des Bades erniedrigt. Nun verdanke das Bad seinen großen Wid. den an den Elektroden entw. Gasen und man müsse zu einer Trennung gelangen, wenn man die Absch. der Gase verhindere. Deshalb setzen Vff. SO_2 hinzu, die an der Anode oxydiert wird, d. h. sie verringern mit anderen Worten das Anodenpotential. — Um Ni und Zn zu trennen, versetzen sie die Lsg. der Sulfate mit 10 g $(NH_4)_2SO_4$, 5 g $MgSO_4$, 5 ccm einer gesättigten SO_2-Lsg., 25 ccm NH_3-Lsg. (Dichte 0,924) und elektrolysieren die auf 300 ccm verd. Lsg. mit 0,1 Amp. bei etwa 90°. Nach 4 Stunden wird die Lsg. durch $(NH_4)_2S$ geprüft, und wenn das Ni dadurch nicht mehr nachweisbar ist, wird eine Stunde lang noch weiter elektrolysiert. Die Resultate mit wenig Nickel sind aber schlecht.

In bezug auf die Absch. der einzelnen Metalle sei zunächst eine Zusammenstellung H. Nissensons[2] genannt von denjenigen Verfahren, die sich in der Großpraxis bisher vollkommen bewährt haben. Es sind dies die Verfahren, die der Vf. in seinem Laboratorium der A.-G. für Zinkindustrie in Stolberg verwendet. Die vom Vf. vorgeschlagenen Rezepte sind folgende:

Blei. 0,5 bis 1 g Substanz werden in 30 ccm HNO_3 von 1,4 spez. Gew. durch Kochen gelöst, mit heißem Wasser versetzt, aufgekocht, filtriert und etwa eine Stunde mit 1,5 A./qdm elektrolysiert. Das PbO_2 wird bei 180 bis 190° getrocknet und gewogen. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in verd. HNO_3, wenn man mit einem Cu- oder Zn-Stab den Boden der Schale berührt. Mit etwa sechs Schalen kann man täglich bequem 48 Bleibestimmungen machen.

Kupfer. Das Kupfererz oder die Legierung, in der kein As, Sb, Sn, Bi, Hg und Ag vorhanden ist, wird in 10 ccm HNO_3 von 1,4 spez. Gew. gelöst und elektrolysiert. Meist ist Pb vorhanden, das sich als PbO_2 an der Anode absetzt, so daß man beide Metalle gleichzeitig bestimmt. Ist viel Blei vorhanden, so ist es zweckmäßig, die Schale wegen ihrer größeren Oberfläche als Anode zu benutzen. Stromdichte 1 bis 1,5 Amp. Bei Anwesenheit von As oder Sb wird das Erz in konz. H_2SO_4 gelöst, das Filtrat aufgekocht und mit einer

1) C. r. **137**. 853—855. 2) Z. Elektroch. **9**. 760—765.

kochend heißen Lsg. von $Na_2S_2O_8$ versetzt; der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel zuerst schwach, dann stark geglüht, wodurch sich As und Sb verflüchtigen. Der Rückstand von CuO wird in 10 ccm HNO_3 gelöst und wie oben elektrolysiert.

Antimon. Sb-haltige Legierungen, je nach Sb-Gehalt 0,5 bis 1 g. Bei Anwendung von 1 g Substanz wird die Legierung in etwa 3 ccm HNO_3, vom spez. Gew. 1,4, 12 ccm H_2O und 1 bis 2 g Weinsäure in der Wärme gelöst. Zu der klaren Lsg. setzt man 3 ccm konz. H_2SO_4 und dampft ab, bis die HNO_3 vertrieben ist. Nach dem Erkalten wird das Bleisulfat abfiltriert. Das Filtrat wird mit NaOH alkalisch gemacht, 50 ccm einer kaltgesättigten Na_2S-Lsg. zugefügt, aufgekocht, filtriert und heiß elektrolysiert. Stromdichte 1,5 bis 1,7 Amp.

Zinn. Die Sn-Sb-Legierung wird in HNO_3 und mehr Weinsäure, als es bei den Antimonlegierungen angegeben wurde, gelöst. Bei Anwesenheit von Blei wird der Lsg. H_2SO_4 zugesetzt und verdampft, bis die HNO_3 verjagt ist, der Rest mit etwas Wasser verdünnt, filtriert, mit NaOH neutralisiert, dann mit etwa 80 ccm einer kalt gesättigten Lsg. von Na_2S versetzt, aufgekocht und elektrolysiert. Falls kein Pb vorhanden ist, kann man gleich die salpetersaure Lsg. mit NaOH neutralisieren und wie oben angegeben fortfahren. Bei der Elektrolyse scheidet sich nur das Sb aus. Die sämtliches Sn enthaltende Lsg. wird mit 25—30 g $(NH_4)_2S$ erhitzt. Aus der so entstandenen Ammoniumsulfostanatlsg. scheidet sich das Zinn bei 1,5 A./qdm in ein bis zwei Stunden sehr schön ab. Wenn die Legierung viel Sn und wenig Sb enthält, so löst man das abgeschiedene Sb, welches etwas Sn enthält, in HNO_3, neutralisiert mit NaOH, versetzt mit Na_2S und elektrolysiert nochmals. Bei Erzen und Aschen gibt die trockne Probe sehr gute Resultate. Man wendet 5 g Substanz, 15 g einer Mischung von 1 Teil schwarzem Fluß (1 Teil Weinstein und 3 Teile Salpeter in einem eisernen Löffel erhitzt), 1 Teil Borax, 4 Teilen Soda und 1,5 g Holzkohle an. Man mengt gut durch, wendet als Decke NaCl an, und schmilzt in einem Tontiegel im Windofen ein. In dem Regulus, welcher außer Sn und Pb, Cu und Sb enthalten kann, wird das Sn wie vorhin angegeben bestimmt. Auch kann man das Sn statt aus $(NH_4)_2S$-Lsg. aus saurem oxalsaurem Ammon scheiden. Man versetzt das Filtrat von Sb mit H_2SO_4, kocht und setzt H_2O_2 zu, die ausgeschiedene Zinnsäure löst man in saurem oxalsaurem Ammon. Aus dieser Lsg. sheidet sich das Sn bei 1,5 Amp./qdm sehr gut ab.

Kobalt und Nickel. Diese Metalle kommen in Stolberg ausschließlich in Speisen vor, in denen As, Cu, Co und Ni zu bestimmen sind. Man erhitzt 5 g der feingepulverten und bei 100 ° C getrockneten Substanz in 15 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Sandbade, bis der Rückstand weiß erscheint, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, kocht auf, filtriert und sättigt das Filtrat mit H_2S. As und Cu fallen dabei rasch aus, da durch das Auflösen in H_2SO_4 das As als As_2O_3 in Lsg. geht. Das Filtrat vom H_2S-Niederschlag wird in einem 500 ccm Kolben zur Verjagung des H_2S erhitzt, mit H_2O_2 oxydiert, mit 150 ccm NH_3 und 10 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, aufgekocht und nach dem Erkalten mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm = 1 g Substanz werden abfiltriert, aufgekocht und mit 1,5 Amp./qdm elektrolysiert, wobei sich Co + Ni abscheiden. Man wägt den Niederschlag, löst vorsichtig in sehr wenig HNO_3 auf, dampft die Säure ab, spült mit etwas Wasser in ein kleines Becherglas, versetzt mit etwa 2 g KNO_2 und gibt noch einige Tropfen Essigsäure zu. Man filtriert, wäscht das Kaliumkobaltnitrit mit einer konz. Lsg. von K_2SO_4 aus, löst in heißer H_2SO_4 und dampft ab, bis H_2SO_4-Dämpfe auftreten. Nach dem Erkalten versetzt man mit 25 ccm NH_3 und 2 g $(NH_4)_2SO_4$, kocht auf und elektrolysiert mit 1,5 Amp./qdm. Das Co scheidet sich sehr rasch ab. Der Gehalt an Ni ergibt sich aus der Differenz. Man kann die Bestimmung von Co + Ni auch folgendermaßen ausführen: 10 g Nickelspeise werden mit 40 g arsenigsaurem Natrium, 15 g einer Mischung von 1 Teil schwarzem Fluß (s. S. 486), 1 Teil Borax und 4 Teilen Soda gemischt und im Tontiegel im Windofen eingeschmolzen. Der Regulus, bestehend aus As, Cu, Ni und Co wird zerkleinert und in etwa 20 ccm einer konz. Lsg. von Brom in HCl gelöst. Die Lsg. wird abgedampft und mit 15 ccm H_2SO_4 (1 : 2) gekocht, bis die weißen Dämpfe der H_2SO_4 auftreten. Nach dem Erkalten wird mit Wasser aufgenommen, H_2S eingeleitet, das CuS abfiltriert, das Filtrat mit H_2O_2 oxydiert, mit 40 ccm NH_3 versetzt, aufgekocht und elektrolysiert. Bei Co-Ni-Erzen verwendet Vf. 2 g Substanz, etwa 2,5 g arsenigsaures Natrium, 0,15 g Eisenpulver und 15 g Mischung. Diese Methode liefert sehr rasch sehr gute Resultate.

Zink. 0,5 g bis 1 g des Erzes oder der Legierung wird in Königswasser gelöst und mit H_2SO_4 abgedampft. Bei Ggw. von Metallen der H_2S-Gruppe werden diese ausgefällt. Das Filtrat wird gekocht, mit H_2O_2 oxydiert, mit NH_3 gefällt und der Niederschlag von Fe, Mn und Al_2O_3 in H_2SO_4 gelöst und nochmals mit NH_3 gefällt. Es wird abfiltriert, die vereinigten Filtrate mit einem Überschusse von Weinsäure versetzt, aufgekocht und elektrolysiert. Als

Anode dient eine Pt-Schale und als Kathode ein Messingdrahtnetz von 7 cm Durchmesser, in einer Hg-Lsg. elektrolytisch amalgamiert. Man kann bequem 0,3 g Zink in einer Stunde elektrolytisch mit einem Strome von 1,6 Amp. bei 3,6 Volt niederschlagen. Die Abscheidung ist eine tadellose.

Kadmium. 0,5 g CdS werden in einigen ccm Königswasser gelöst, die Lsg. abgedampft, dann mit Wasser aufgenommen, mit 10 g Ammoniumoxalat versetzt, aufgekocht und in einer Pt-Schale mit amalgamiertem Messingdrahtnetz als Kathode elektrolysiert. Um die bei der Elektrolyse zerstörte Oxalsäure zu ersetzen, wird sofort nach Stromschluß etwas feste Oxalsäure zugegeben, die sich dann allmählich auflöst. Stromdichte 1,5 Amp./qdm.

Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs durch Elektrolyse[1] elektrolysiert G. Pellini zu Anfang mit 0,02, später mit 0,014 Amp. bei 1,85—2,2 Volt und einer Temp. von 55°—65° folgende Lsg.: 160—170 ccm enthalten 0,1—0,2 g reines TeO_2, gelöst in 5 ccm konz. HCl, und 100—120 ccm einer kalt gesättigten Lsg. von saurem Ammoniumtartrat. Als Kathode dient eine gerauhte Pt-Schale, als Anode eine Pt-Spirale. Da das niedergeschlagene Te möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommen darf, wird die Höhe der Lsg. in der Schale konst. gehalten. Man elektrolysiert so lange, bis Zusatz von HCl und $SnCl_2$ keine braune Färbung mehr erzeugt. Das Te ist dann bis auf 0,0001 g aus der Lsg. entfernt. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus mit Wasser, welches vorher gekocht und unter CO_2 abgekühlt ist. Dann unterbricht man den Strom, dekantiert vorsichtig, wäscht mit Alkohol und trocknet 15 Minuten bei 100°. Die erhaltenen Werte sind bis auf 0,0002 g im Mittel richtig. Vf. benutzte seine Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Te und fand 127,6.

Nach Richard Amberg (Über die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen[2]) läßt sich aus einer Lsg., der nur KOH zugesetzt ist, Zn sehr gut haftend und quantitativ herauselektrolysieren, doch muß der Alkaligehalt hoch sein (Zink zu Alkali mindestens im mol. Verhältnis 1 : 45, wenn Mineralsäuren anwesend sind 1 : 75). Aus KCN-Lsg. scheidet sich Zn zwar auch sehr glatt und gut ab, aber da dauert die Fällung sehr viel länger. Spannung 3—3,5 Volt, Stromdichte 0,1—0,5 qcm, Temp. 20°. Am besten ist KOH als Zusatz, NH_3 am wenigsten vorteilhaft. Als Kathoden sind

1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II, 312—15; Chem. Centr. **1903**. II, 1473. 2) Ber. chem. Ges. **36**. 2489—2494.

Ni-Schalen sehr zu empfehlen. Man tut gut, die Lsg. vorher zu erwärmen und während der Analyse kalt werden zu lassen.

F. Glaser (Zur Elektroanalyse des Quecksilbers; ein Beitrag zur Löslichkeit des Platins in Cyankalium[1]) setzte die Versuche von Bindschedler[2] fort; er fand, daß Hg zwar verdampft, aber nicht in dem Maße, daß daraus die Fehler bei der Analyse des Hg aus KCN-Lsg. zu erklären wären. Es zeigte sich jedoch eine erhebliche Abnahme der Pt-Schalen. Vf. fand, daß das Pt sich selbst bei Luftabschluß in KCN löst, langsam bei gewöhnlicher Temp., sehr erheblich beschleunigt bei wachsender Temp. Au dagegen wird bei Luftabschluß nicht von KCN gelöst, auch nicht bei Ggw. von K-Amalgam, welches ebenso wie das Na-Amalgam auf die Auflsg. des Pt ganz erheblich beschleunigend wirkt. Pt löst sich unter H_2-Entw. Es verhält sich also wie ein unedles Metall, welches selbst in alkalischer Lsg. Wasser zersetzt. Die Ursache ist natürlich die kleine Konz. der Pt-Ionen, da das Pt im Komplex steckt.

A. Hollard beschreibt die Abscheidung von Zink auf elektrolytischem Wege[3]. Er beschreibt zwei Methoden. Die erstere benutzt einen großen Überschuß von NaOH und Anwesenheit von KCN, so daß das Zn als Komplexsalz vorhanden ist. Als Kathode dient ein verkupfertes Pt-Drahtnetz. Der Niederschlag ist bläulich-weiß und kann sehr stark werden, ohne daß Schwierigkeiten eintreten. Diese Methode ist geeignet, das Fe vom Zn zu trennen; das Eisen fällt als Hydroxyd aus, doch bekommt man nur dann einen eisenfreien Zn-Niederschlag, wenn das NaOH im Überschuß vorhanden ist. Störend wirkt, daß bei der Fe-Fällung als Hydroxyd oft Zn mitgerissen wird. Man muß dann in H_2SO_4 wieder auflösen und nochmals elektrolysieren. Ni auf gleiche Weise von Zn zu trennen, gelang nicht. — Die zweite Methode besteht in einer Zugabe von organischen Salzen zum $ZnSO_4$. Die Methode eignet sich aber nicht zur Trennung des Zn von Fe. Wenn Al vorhanden ist, so ist auch die erste Methode wegen des Niederschlages $Al(OH)_3$ schwer durchzuführen.

In einer anderen Arbeit beschreibt Hollard die Abscheidung und Bestimmung von Antimon durch Elektrolyse[4]. Wenn man ein Antimonerz nach dem üblichen Verfahren auflöst, so geht stets Cu mit in Lsg., welches sich bei der Classenschen Methode

1) Z. Elektroch. 9. 11—17. 2) Jahrb. 9. 374.
3) Chem. N. 87. 259; Bull. soc. chim. 29. 264—267.
4) Chem. N. 87. 282—283; Bull. soc. chim. 29. 262—264.

zur Antimonbestimmung vor dem Antimon niederschlägt. Außerdem entstehen an der Anode Polysulfide, die zur Kathode wandern und das Sb wieder auflösen. Beide Fehler lassen sich durch Hinzufügung von KCN vermeiden, welches die Cu-Ionen so weit wegfängt, daß das Cu sich nicht mehr von dem Sb ausscheidet, und welches gleichzeitig ein Reduktionspotential von genügender Größe hat, daß Polysulfide in seiner Ggw. nicht mehr entstehen können. Vf. beschreibt genauer die Darst. der Lsg. und die Analyse einer Legierung von Sb, Sn und Cu. Die Legierung wird in HNO_3 gelöst, der trockne Rückstand mit Alkali behandelt und dann die Mischung von NaSH und KCN hinzugefügt.

Lewis A. Youtz hat in einer Arbeit Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Antimons[1] die verschiedenen Methoden durchgeprüft, u. a. auch die elektrolytische Sb-Bestimmung. Es ist ihm nicht gelungen, brauchbare elektroanalytische Bestimmungen zu machen.

Auch Arthur Fischer hat die elektrolytische Bestimmung des Antimons und die Trennung desselben von Zinn[2] beschrieben. Die Absch. des Sb aus einer Sulfidlsg. gelingt leicht, wenn das Sb als dreiwertiges Salz vorhanden ist (z. B. Brechweinstein oder Antimontrisulfid), macht aber Schwierigkeiten, wenn man es mit fünfwertigen Antimonsalzen (z. B. Schlippeschem Salz) zu tun hat. Die Ursache ist die bei letzteren sehr bald, bei ersteren aber erst nach vollständiger Oxydation des dreiwertigen Salzes zu fünfwertigem auftretende Bildung von Polysulfid, welches das Sb wieder auflöst. Kann man die Polysulfidbildung verhindern, so fällt jede Schwierigkeit fort. Vf. benutzt dazu KCN, dessen Potential als Reduktionsmittel groß genug ist, daß es durch Polysulfid zu Rhodanid oxydiert wird, und somit kann in seiner Ggw. kein Polysulfid entstehen. Man setzt das KCN fortwährend in solcher Menge zu, daß die Lsg. farblos bleibt. Das Sb fällt tadellos aus, läßt sich auch leicht vom Sn trennen (30° und 1,1 Volt). Die Dauer der Fällung ist 3 bis 6 Stunden. Vgl. vorletztes Referat.

Derselbe Verf. bespricht die Trennung des Silbers vom Antimon durch Elektrolyse[3]. Die Trennung von Ag und Sb aus ammoniakalischer Lsg. nach dem Kiliani-Le Blancschen Verfahren (Konstanthalten der Spannung) gelang nicht, wohl aber aus salpetersaurer und cyankalischer Lsg. Aus ersterer fällt Sb erst

1) Z. anorgan. Chem. 37. 337—352.
2) Ber. chem. Ges. 36. 2348—2356. 3) Ib. 36. 3345—3351.

zwischen 1,4 bis 1,6 Volt, aus letzterer oberhalb 2,6 Volt. Man verfährt folgendermaßen: I. 5 g Weinsäure und 2 ccm HNO_3 ($\delta = 1,4$) in 160 ccm werden bei 50° (bei Zimmertemp. geht es langsamer, aber auch gut) zuerst mit 1,3, dann bis 1,45 Volt steigend, elektrolysiert. Das Ag geht quantitativ heraus. Dann wird die Lsg. mit NaOH eingedampft, mit H_2S versetzt und wieder elektrolysiert. II. 0,5—1 g Weinsäure, 3—5 g KCN auf 160 ccm. Das Sb muß in der höheren Oxydationsstufe vorhanden sein, da aus dreiwertigen Salzen das Sb schon bis 2—2,1 Volt fällt, Ag bei 1,9—2 Volt. Man elektrolysiert mit 2, später mit 2,5—2,6 Volt. Bei Zimmertemp. dauert die Trennung 18—19, bei 40—50° etwa 8 Stunden. Das Sb wird wie oben bestimmt. Die Analysen des Verf. weichen weder beim Sb noch beim Ag um mehr als 0,3 % ab.

G. Denigès behandelt die quantitative und qualitative Bestimmung von Spuren von Antimon in Gegenwart großer Mengen von Arsen[1]. Taucht man Pt im Kontakt mit Sn in eine As und Sb enthaltende Lsg., so erscheint Sb als brauner Überzug auf dem Pt. Die Dauer der Operation richtet sich nach der Menge des vorhandenen Sb, ist aber nicht größer als ½ Stunde. Es ist so möglich, 0,002 mg Sb in der Ggw. von 125 mal so viel As zu erkennen. Vf. benutzt einen Pt-Tiegel, in welchem die in HNO_3 gelöste, zur Trockne verdampfte und mit Salzsäure aufgenommene Probe (z. B. der Beschlag aus der Marchschen Arsenprobe) gebracht wird, und taucht einen dünnen Zinnstab ein. Zn statt Sn gibt nicht so sichere Resultate. Besser wirkt noch ein Ag-Sn-Paar, mit ihm kann man noch 0,001 mg in $^1/_{100}$ ccm Lsg. erkennen. Das As muß in allen Fällen auf seine höchste Oxydationsstufe gebracht werden.

Ebenso wie die Sb-Bestimmung, so hat auch diejenige von Bi zwar viele Methoden, aber alle diese Methoden haben irgend einen Haken, so daß Classen die elektrolytische Bi-Bestimmung nicht empfiehlt. A. Lewis Kammerer hat nun eine Methode zur elektrolytischen Bestimmung von Wismut und seine Trennung von anderen Metallen[2] ausgearbeitet, die gute Resultate zu geben scheint. Es wurden Platinschalen und Drahtnetzkathoden, Spiral- und Korbanoden durchprobiert. Als Elektrolyt wurde eine schwefelsaure Bi-Lsg. gewählt; das Oxyd wurde in HNO_3 gelöst und das Nitrat mit H_2SO_4 bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen eingeengt. Der Einfluß der H_2SO_4-Menge wurde ausprobiert, auch derjenige des Zusatzes von Alkalisulfaten.

---

1) Chem. N. 88. 261—263. 2) J. Chem. Soc. 25. 83—99.

Ferner wurde bei versch. Tempp. mit versch. Stromdichte, Verd., Elektrodenform usw. elektrolysiert. 2 ccm H_2SO_4 ($\delta = 1,84$) auf 0,1—0,15 g Bi ergab die besten Resultate; bei zu starker Säure läßt sich keine vollständige Ausfällung erreichen. Anwesenheit von Alkalisulfaten ist notwendig, K_2SO_4 (1 g) ergab die besten Resultate, auch Na_2SO_4 gibt brauchbare Werte, $(NH_4)_2SO_4$ veranlaßt leicht Superoxydbildung. Zu viel HNO_3 darf nicht in der Fl. bleiben. Die Temp. hat großen Einfluß, kalte Lsgg. gaben kein kompaktes Metall, über 70° war keine vollkommene Absch. zu erhalten. Die Platinkathode ist nicht rauh, sondern glatt zu wählen. Besonders bei Beginn darf die Stromdichte nicht größer werden als 0,02 bis 0,05 Amp./qdm (je nachdem eine Platinschale oder ein Drahtnetz Kathode ist) mit 1,8—2 Volt. Die Vorschriften lauten demnach: 0,1—0,15 g Metall in 1 ccm HNO_3 ($\delta = 1,42$) gelöst, 2 ccm H_2SO_4 ($\delta = 1,84$), 1 g K_2SO_4, 150 ccm Gesamtvol., 100 ccm Oberfläche, 8—9 Stunden, Temp. 45—50° (kann zum Schluß kalt werden), $ND_{100} = 0,02$ Amp. (zum Schluß bis 0,15 Amp.), 1,8 Volt. Auswaschen ohne Stromunterbrechung mit Wasser, Nachspülen mit einer Alkoholäthermischung (1 : 2), da Alkohol das Metall etwas löst, und dann mit Äther. Während der Elektrolyse das Fl.-Niveau konst. halten. — Eine Reihe von Versuchen mit diesen Bedingungen zeigen ganz vorzügliche Resultate, mit Drahtnetzelektroden blieben die Fehler meist innerhalb 1 ‰, überschritten nicht 3 ‰.

Vf. hat ferner die Trennung des Bi von versch. Metallen ausgearbeitet. Trennung von Zink: Sämtliche Versuchsbedingungen blieben dieselben, es wurden nur etwa 0,4 g $ZnSO_4$ zugefügt. Größter Fehler unter vier Versuchen 0,4 ‰. Cadmium ebenso, größter Fehler 0,35 %. Chrom, dasselbe, Zufügung von Chromalaun und demgemäß etwas weniger K_2SO_4. Fehler innerhalb 0,4 ‰. Nickel, Kobalt, Mangan, dasselbe, Zufügung von $NiSO_4$, $CoSO_4$ resp. $MnSO_4$. Uran, dasselbe. Eisen: Das Bi fällt schwer aus, wenn $Fe^{\cdots}$ zugegen ist; noch mehr wirkt das gleichzeitige Vorhandensein von Eisen- und Chromalaun, mit 0,1 Amp. wird oft keine Spur von Bi abgeschieden. Vf. hoffte, daß diese Eigentümlichkeit einen Weg zur Trennung des Bi von Cu, Hg, Ag geben würde, fand aber, daß, wenn diese Metalle zugegen sind, auch aus einer eisen- und chromalaunhaltigen Lsg. Bi mit genannten Metallen gleichzeitig ausfällt. Doch gelang es dem Vf., eine Trennung von Ferrosalz zu erreichen. Er schreibt vor, eine Lsg. von 0,15 g Bi mit 1 ccm konz. HNO_3 mit 2 ccm H_2SO_4 zu versetzen, 0,5 g K_2SO_4 und Ferrosulfat mit 0,15 g Fe hinzuzusetzen. Die auf 150 ccm verd. Lsg. soll bei

45° mit 0,03 Amp. elektrolysiert werden. Wenn Ferriammoniumalaun zugegen ist, schreibt Vf. 0,05 Amp. vor. Die Resultate sind gut, doch steht dieser Befund mit den obigen Bemerkungen über die hindernde Wirkung des Eisens im Widerspruch. Vielleicht meint Vf., daß die hindernde Wirkung nur bei den alten Methoden auftritt, durch seine Methode aber vermieden wird.

Die Trennung einer Reihe von Metallen von Antimon und Arsen gibt Edgar F. Smith in einer Arbeit Metalltrennungen auf elektrolytischem Wege[1] an. Meyer hat zur Bestimmung des Atomgewichts des As Silberseleniat in KCN-Lsg. elektrolysiert und das Atomgewicht aus dem Niederschlag berechnet. Vf. macht daraus eine analytische Methode, und zwar trennt er nicht nur Ag, sondern auch Hg und Cu von Se und Te. — Ag von Se: Die Bedingungen sind: angewandtes Ag = 0,1341 g, Na-Seleniat 0,2500 g, KCN 3 g, Verd. = 150 ccm, Stromdichte 0,02 A./qdcm, Spannung 2,5 Volt, Temp. 60°, Zeit 6 Stunden. Gefunden, wenn man zum Schluß die Spannung auf 3,5 Volt und die Stromstärke auf 0,05 erhöhte, 0,1340 g Ag, also gute Übereinstimmung. Eine gleichgute Übereinstimmung ergab die Trennung in HNO_3-Lsg. Bedingungen dieselben wie vorher, nur daß statt des KCN 1 ccm HNO_3 ($\delta = 1,43$) zugegeben wurde; Stromdichte betrug 0,015 Amp., Spannung 1,5 bis 2 Volt. Nach 3 Stunden ergab sich 0,1342 g Silber. — Ag von Te: In KCN-Lsg. wird quantitative Trennung nicht erreicht, ebensowenig wie die Trennung der beiden anderen Metalle Cu und Hg vom Te. In HNO_3 geben folgende Bedingungen gute Resultate: Ag = 0,1341 g, Na-Tellurat 0,1344, HNO_3 ($\delta = 1,43$) 1 ccm, Verd. 150 ccm, Stromdichte 0,01—0,015 Amp., Spannung 1,25—2,0 Volt, Temp. 60°, Zeit 3,5 Stunden. — Hg von Se: Versuchsbedingungen dieselben wie bei der Ag-Se-Trennung, nur daß nur 1 g KCN angewandt wurde, und die Stromdichte 0,03 Amp. betrug. Die Methode gab ebenso wie die Trennung in HNO_3-Lsg. gute Resultate. — Hg von Te: Versuchsbedingungen: Hg = 0,1272 g, Na-Tellurat 0,2500 g, HNO_3 ($\delta = 1,43$) 3 ccm, Verd. 150 ccm, 0,04—0,05 Amp., 2—2,5 Volt, Temp. = 60°, 5 Stunden. — Cu von Se in KCN-Lsg. ähnlich wie beim Hg von Te, nur ist die Stromdichte 0,2 Amp. und die Spannung 3,5—4 Volt, also ziemlich hoch. In HNO_3-Lsg. gelingt die Trennung des Cu vom Se unter etwa denselben Versuchsbedingungen wie Ag von Se, nur daß man 0,05—0,08 A. nehmen kann. Die Trennung des Cu vom Se gelang übrigens auch in H_2SO_4-Lsg. — Cu von Te:

1) J. of. Am. Chem. Soc. 25. 892—896.

Versuchsbedingungen: Cu = 0,0745 g, Na-Tellurat 0,2000 g, konz. SO_2-Lsg. 1 ccm, Verd. 150 ccm, 0,05—0,1 Amp., 2—2,25 Volt, 65°, 6 Stunden. Das Ergebnis war 0,0747 g.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Silber in Gegenwart von viel Blei[1] haben Arth und Nicolas ausgearbeitet. Aus HNO_3-Lsg. fällt das Ag auch in Ggw. großer Mengen von Pb in gutwägbarer Form Pb-frei aus, wenn man mit der Spannung nicht über 1,1 Volt hinausgeht. Kathode war ein Pt-Netzzylinder, Anode eine Pt-Spirale oder ein durchlöchertes Pt-Blech. Man setzt ungefähr 1 % HNO_3 hinzu und 6 ccm Alkohol. Zu geringer Gehalt an HNO_3 verursacht Mitausfall von Pb. Günstigste Temp. 55°—60°, Zeit etwa 7 Stunden. Bei größerem Fl-vol. ist Rühren vorteilhaft. Man konnte noch das Ag quantitativ bestimmen, wenn 200—18000 mal so viel Blei vorhanden war als Ag, also z. B. im Rohblei. Beigemengtes Cu und Bi fällt unter obigen Versuchsbedingungen nicht aus.

Walter T. Taggart behandelt in einer Arbeit Die elektrolytische Abscheidung von Nickel aus Sulfatlösungen[2] experimentell den Einfluß versch. Versuchsbedingungen auf die quantitative Fällung des Ni aus Phosphatlsgg. bei 50—65°. Die 21 Versuche gaben fast sämtlich gute Resultate, wiewohl mit der Stromdichte zwischen 0,25—4, mit dem Zusatz von Na_2HPO_4 zwischen 90 und 180 ccm (einer Lsg. $\delta = 1,038$), mit derjenigen von H_3PO_4 ($\delta = 1,347$) zwischen 4,5 und 9 ccm variiert wurde. Die Dauer ist je nach der vorhandenen Ni-Menge 7—10 Stunden. Bei 90° geht die Fällung schneller, dort sind aber gewisse Bedingungen genauer innezuhalten. Trennung des Ni von Mn, Fe, Al und Cr gelang nicht.

A. Hollard beschreibt Die Analyse des Handelsnickels[3]. Das Ni enthält gewöhnlich die Metalle Cu, Co, Fe, Ca, Mg, S, Si, C, As und Sb. Vf. löst das Metall in HNO_3, raucht mit H_2SO_4 ab und übersättigt NH_3, gibt H_2O_2 zu, verdünnt auf 300 ccm und elektrolysiert bei 90° mit Elektroden aus rauher Pt-Gaze. Das Ni fällt quantitativ aus und läßt sich auf diese Weise besser extrahieren als durch Auswaschen. Die Niederschläge stören nicht. Man wiederholt die Operation bis H_2S keine Rk. mehr gibt. Der Niederschlag wird in HNO_3 gelöst und auf Cu elektrolysiert. Aus der Lsg., die mit KOH gesättigt und dann essigsauer gemacht wird, fällt man das Co mit KNO_2, wäscht mit CH_3COOK und KNO_2 aus, löst in

1) Bull. soc. chim. [3] **29**. 633—36; Chem. N. **88**. 309—311; Chem. Centr. **1903**. II, 527.

2) J. Am. Chem. Soc. **25**. 1039—1042.

3) Ann. chim. anal. appl. **8**. 401—5; Chem. Centr. **1904**. I, 54.

einem Gemisch von H_2SO_4 und HCl, raucht ab und bestimmt das Co wie oben das Ni. Aus der ursprünglichen Lauge wird der Niederschlag, der Fe, Al, SiO_2 und Sb enthält, mit H_2SO_4 gelöst, und As und Sb durch H_2S gefällt. Man elektrolysiert nach Vertreibung der H_2S und nach Zusatz von Zitronensäure, SO_2, NH_3 und H_2SO_4 die wenig alkalische Lsg. bei 40°. Das abgeschiedene Fe wird in H_2SO_4 gelöst und mit $KMnO_4$ titriert. Die übrigen Bestimmungen geschehen auf rein chemische Weise, abgesehen von dem Sb.

J. H. James und J. M. Nissen lösen zur technischen Analyse von Eisen-Nickelblöcken[1] 1 g der fein zerkleinerten Probe in 15 ccm HCl, dampfen mit 5 ccm konz. H_2SO_4 ab bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen, nehmen mit 50 ccm H_2O auf und filtrieren. Der Rückstand wird mit Soda geschmolzen, gelöst und das Filtrat zum ersten Filtrat gebracht. Beide werden auf 150 ccm aufgefüllt, schwach schwefelsauer gemacht, mit 3 ccm konz. HNO_3 versetzt und das Cu elektrolytisch gefällt. Die Fl. wird durch H_2O_2 oxydiert, und Fe und Ni durch dreimaliges Fällen mit NH_3 getrennt. Im Niederschlag bestimmt man P_2O_5 als Molybdat, im Filtrat das Ni elektrolytisch. Um SiO_2, Al_2O_3, CaO und MgO zu bestimmen, löst man 2 g der Probe in HCl, kocht, filtriert, schmilzt den Rückstand mit Soda und fällt daraus die SiO_2. Fe und Al werden durch NH_3 gefällt und das Fe nach Drown mit Hg-Kathode elektrolytisch bestimmt. Der Rest wird dann chemisch weiter analysiert.

Eine grössere Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit der Bestimmung von Mangan und der Trennung desselben von verschiedenen Metallen, insbesondere von Blei. Ivar Juel Moltehausen[2] rügt die ungenauen Angaben in der elektrolytischen Literatur über die Säurekonz. bei der Ausfällung des PbO_2. Er hat deshalb die Versuchsbedingungen noch einmal genauer ausgearbeitet und findet folgendes: Am praktischsten ist es, man erwärmt die Lsg. auf 70° vor Stromeinschaltung und läßt dann während der Elektrolyse langsam abkühlen. Das höchste Verhältnis von Pb zu Mn in der Lsg., welches noch gute Resultate gibt, ist 2 : 1; besser ist, wenn Pb in noch größerem Überschuß vorhanden ist, nämlich 3 — 7 mal so viel als Mn. 150 ccm Lsg. soll nicht mehr als 0,03 g Mn enthalten. Elektrolysiert man mit 2 Amp. und einer Anodenoberfläche von 150 qcm, so fügt man 25—27 ccm HNO_3 ($\delta = 1{,}49$) hinzu und verdünnt, bis das Gesamtvol. 150 ccm beträgt. Dieses Verfahren gilt, wenn nicht mehr als 0,03 g Mn in Lsg. sind, ist mehr vorhanden,

1) J. Soc. Chem. Ind. 22. 3—4. 2) Electroch. Ind. 1. 351—352.

z. B. bis 0,04 g, so nimmt man 35 ccm HNO_3, oder was noch besser ist, dieselbe Menge HNO_3 unter Hinzufügung einiger ccm Oxalsäure, sobald Flocken von Manganhydroxyd entstehen. Die Oxalsäure entfärbt die Lsg., und es ist nötig den Strom nicht zu unterbrechen, bevor die rote Farbe wieder erschienen ist. Die ganze Sache dauert 35—50 Minuten. Die erste Methode eignet sich natürlich auch, wenn nur Blei in Lsg. ist.

Dasselbe Problem behandelt A. F. Linn (Trennung des Blei von Mangan durch Elektrolyse[1]). Auch Linn hält die Methode von Neumann für nicht vollkommen und schlägt folgende vor: Zu der Lsg. von Pb und Mn, die als Nitrat in Lsg. sind, fügt man saures Natriumphosphat, etwas mehr als für eine vollkommene Abscheidung nötig ist. Die Phosphate werden in einem Überschuß von H_3PO_4 ($\delta = 1,7$) gelöst, und dann mit 0,003—0,006 Amp. elektrolysiert. Das Pb fällt Mn-frei aus. Der Niederschlag wird schnell mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100—110° im Luftbad getrocknet. Die Mn- und Pb-Menge in 130 ccm überschreitet am besten nicht 0,1 g. Erwärmen während der Elektrolyse beschleunigt nicht nur nicht die Absch. von Blei, sondern verzögert sie sogar.

Die Bestimmung von Mangan und seine Trennung von Eisen und Zink[2] mit Zusatz von Ameisensäure beschreibt George P. Schall. Fügt man Natriumformiat hinzu, so wird die Lsg. an der Kathode (Pt-Spirale) alkalisch und sinkt auf die Anode (Pt-Schale). Der Superoxydniederschlag ist sehr hygroskopisch und läßt sich deshalb schlecht wägen. Läßt man das Natriumformiat fort und setzt nur Ameisensäure zu, so wird der Niederschlag vorzüglich und nicht hygroskopisch. Zusatz von mehr als 5 ccm HCOOH ($\delta = 1,06$) hat keinen Zweck. Nimmt man aber viel weniger, so wird der Niederschlag schlecht. Kläppels Behauptung, daß HCOOH die Fällung des MnO_2 gänzlich hindert, ist also falsch. Mit etwa 1 A./100 qcm erhält man bei Zimmertemp. gute Werte, bis zu 0,2 g; die Essigsäuremethode gestattet nicht die Bestimmung von mehr als 0,1 g. Andere Fettsäuren geben schlecht haftende Niederschläge. Von Fe läßt sich Mn sehr gut trennen, wenn man der Lsg. Formaldehyd zusetzt. Doch auch ohne Formaldehyd geht die Trennung auf folgendem Wege: Elektrolyt aus 10 ccm einer Lsg., enthaltend 0,1 g Na_2SO_3, wurde mit der Fe- und Mn-haltigen Lsg. versetzt und 5 ccm Ameisensäure zugefügt. Alle halbe Stunde setzt

1) Am. Chem. J. 29. 82—84. 2) J. Am. Chem. Soc. 25. 1045—1056.

man 0,1 g Natriumsulfit hinzu, später alle Stunde, bis das Fe heraus ist. Eisenelektrode herausgenommen, durch eine andere ersetzt, etwas Ameisensäure zugesetzt und elektrolysiert, bis alles Mn heraus ist. Das Fe auf der Kathode löst man und titriert, weil dasselbe stets Kohlenstoff enthält. Die Mn-Fällung geht wegen der Anwesenheit des Natriumsulfits aber sehr langsam. Setzt man nun aber Ammoniumacetat zu, so wird die Fällung sehr beschleunigt. — In 4 Stunden erreicht man gleichzeitig vollständige Fällung von Fe und MnO_2 auf folgendem Wege. Die Lsg. der Sulfate von Fe und Mn wurde mit 5 ccm HCOOH und 10 ccm einer Ammoniumacetatlsg. versetzt und mit 1,1 Amp. und 3,9 Volt 5 Stunden lang elektrolysiert. Man erhält sehr genaue Werte sowohl für Fe als auch für MnO_2. — Um Mn von Zn zu trennen, versetzt man die Lsg. mit 10 ccm HCOOH ($\delta = 1,06$) und 5 ccm einer mit NH_3 neutralisierten HCOOH. Die Trennung gelingt dann leicht mit 1 Amp./100 qcm Anoden- und 1,66 Amp. Kathodenstromdichte in ca. 11 Stunden.

Dasselbe Problem behandelt J. Köster in seiner Arbeit Zur elektrolytischen Trennung von Eisen und Mangan[1]. Nach Classen kann man die Bildung des MnO_2 aus einer Fe-Mn-Mischung, bei der stets Fe mit abgeschieden wird, durch Reduktionsmittel, z. B. Oxalsäure, hintanhalten, bis das meiste Fe kathodisch gefällt ist. Noch besser gelingt dies, wenn man der ammoniumoxalathaltigen Lsg. jedesmal, sowie man MnO_2-Absch. bemerkt, etwas phosphorige Säure zusetzt. Man elektrolysiert mit 1,5 bis 2 Amp./100 qcm etwa 2 Stunden unter Zusatz der phosphorigen Säure bei Zimmertemp. Dann ist das Fe meist heraus. Nun kann man das MnO_2 ruhig sich abscheiden lassen, der Rest Fe fällt nicht mehr mit dem MnO_2 anodisch aus, sondern wird kathodisch abgeschieden.

Hollard und Bertiaux trennen auf elektrolytischem Wege Mangan von Eisen, Aluminium von Eisen und Nickel, und Zink von Eisen[2] auf folgende Weise: Die gewichtsanalytische Trennung des Mn vom Fe ist nicht einfach, die elektrolytische dagegen sehr. Zutaten zu den Sulfaten sind SO_2, Ammoniumcitrat, $(NH_4)_2SO_4$ und ein leichter Überschuß von NH_3. Große Kathode, 48°, 1 Amp., kleine Anode. Das Fe scheidet sich gut ab, wird gelöst und titriert. Um das Mn als Superoxyd abzuscheiden, wählt man kleine Kathode und große Anode und elektrolysiert bei 90° mit 1 Amp. Die SO_2 wird dadurch zerstört, und dann erscheint das Superoxyd. Das Superoxyd, welches nicht rein ist, wird zu

1) Ber. chem Ges. **36**. 2716—2719. 2) C. r. **136**. 1266—1268.

MnO_2 reduziert und titriert. Die Trennung des Fe vom Al erfolgt ebenso, die SO_2 hindert die Mitabsch. des Al und Bildung von oxydischen Eisenverbindungen. Um Zn vom Fe zu trennen, setzen Vff. zu der Sulfatlsg. 25 bis 50 ccm SO_2 hinzu, neutralisieren mit NaOH, fügen 15 ccm 20proz. KCN hinzu, dann 50 ccm NaOH von 15° Bé. und elektrolysieren in der Kälte mit 0,3 Amp., nachdem die Fl. auf 300 ccm verd. ist. Das Zn scheidet sich dann Fe-frei ab.

In einem Verfahren zur quantitativen elektrolytischen Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung[1] benutzt M. E. Heiberg folgende Lsg.: 0,2—1 g des Sulfats wird in einer mattierten Pt-Schale in 80—100 ccm Wasser gelöst, mit 2—6 ccm n.-H_2SO_4 und 5—10 ccm Aceton versetzt und derart elektrolysiert, daß die Schale als Anode und eine Pt-Scheibe als Kathode dient. Die Spannung darf von 1,7—2,3 Volt variieren, kurz vor Schluß kann man bis 2,5 Volt gehen, doch muß starke Gasentw. an der Anode vermieden werden, da das Oxyd sich dadurch loslöst. Die Stromstärke ist 0,02—0,05 Amp., da die Lsg. schlecht leitet. Die Temp. muß zwischen 50—55° und das Vol. konstant gehalten werden. Wenn $^1/_2$ ccm des Elektrolyten in 3—5 ccm 5proz. KJ-Lsg. keine oder nur Spuren von Opaleszenz zeigt, so ist die Ausfällung zu Ende. Die Lsg. wird schnell abgegossen, das Oxyd mehrmals mit H_2O, zweimal mit Alkohol, einmal mit Äther gespült und in einem zuvor erwärmten Trockenschrank bei 160—165° in 20 Minuten getrocknet. Die Berechnung läßt sich dann mit dem Oxyd Tl_2O_3 ausführen. Spannung 1,7 Volt, Zeit für $^1/_2$ g ca. 7—10 Stunden. Ansäuern verkürzt die Zeit, zu starke Säure greift aber das Oxyd an. Eine leichte kathodische Absch. des Tl schadet nicht, da es sich im Verlauf der Elektrolyse wieder auflöst. Während der Elektrolyse ist der Niederschlag mit Lsg. bedeckt zu halten, weil das einmal getrocknete Oxyd bei Benetzung sich leicht loslöst. Beim Trocknen wird wegen der Gase, wahrscheinlich wegen der SO_2 der Bunsenflamme, der Niederschlag erst leichter, dann wieder schwerer. Um dies zu vermeiden, trocknet man am besten in einem elektrisch geheizten Schrank. Die von der Vfin. angegebenen Analysenbeispiele zeigen eine Genauigkeit von 0,3 %.

Eine für die elektroanalytische Bestimmung des Bleies wichtige Beobachtung hat Hollard in einer Arbeit über die Existenz der elektrolytischen Superoxyde von Blei, Nickel und Wismuth[2] veröffentlicht. Er fand, daß das aus schwachkonz. Bleilsgg.

1) Z. anorg. Chem. 35. 347—354.

2) C. r. 136. 229—231; Bull. Soc. chim. 29. 151—155; Chem. N. 87. 283—284.

ausfallende Superoxyd nicht PbO_2, sondern ein Gemisch von PbO_2 und einem höheren Bleioxyd ist. Er elektrolysierte Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$, hergestellt aus sehr reinem Pb in 300 ccm mit einem kleinen Überschuß von HNO_3. Der Formel PbO_2 entspricht ein Pb-Gehalt von 86,6 % Blei. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Reihe die angewandten Bleimengen, in der zweiten die Faktoren „angewandtes Blei dividiert durch abgeschiedenes PbO_2".

I. gr	0,0106	0,02	0,03	0,05	0,07	0,1	0,2
II.	0,740	0,764	0,790	0,802	0,824	0,838	0,842
I. gr	0,5	1,0	2,0	2,5	3,0	5,0	10,0
II.	0,851	0,852	0,8545	0,855	0,856	0,859	0,861.

Dieser Niederschlag ist also um so schwerer, je größer die Verd., scheint aber mit wachsender Konz. dem richtigen Wert zuzustreben. Vf. schließt auf Anwesenheit höher oxydierter Bleiverbindungen, doch müßten, um diesen Schluß zu bekräftigen, genauere Analysen gemacht werden, z. B. ob nicht etwa bei den Cu-haltigen Lsgg., die Vf. benutzte, CuO mit eingeschlossen ist. Ein konst. Wägefehler würde die Resultate auch erklären, doch ist ein solcher nicht gut anzunehmen. In folgendem beschreibt Vf. die elektrolytische Darst. anderer Metalloxyde.

In einer späteren Arbeit behandelt Hollard den Einfluß der physikalischen Natur der Anode auf die Konstitution des elektrolytisch gewonnenen Bleisuperoxyds[1]. Er findet, daß man zwar mit platinierten Pt-Anoden Superoxyde von wechselnder Zus. bekommt, mit einer gerauhten Elektrode dagegen ein Superoxyd, welches vollständig konstant 85,3 % Pb enthält. Vf. beschreibt eine Reihe von Analysen von $PbSO_4$ und $Pb(NO_3)_2$; er erhielt Niederschläge von folgender Zus., die Tabelle ist der obigen analog.

Lösung von Bleinitrat.

I.	1,0004	0,5001	0,2005	0,1006	
II.	0,8555	0,8533	0,8543	0,8532	
I.	0,0698	0,0500	0,0301	0,0103	
II.	0,8477	0,8532	0,8551	0,8483,	Mittel 0,853.

Lösung von Bleisulfat.

I.	0,1002	0,2999	0,5001	0,9996	Mittel: 0,853.
II.	0,8579	0,8549	0,8507	0,8485	

Die Elektroanalyse des Bleies mit matten Elektroden ist also quantitativ, man darf nur nicht mit PbO_2 rechnen, sondern mit dem Werte 85,3.

---

1) C. r. 138. 142—144; Bull. Soc. chim. 31. 239—240.

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsenik in Flüssigkeiten[1] beschreibt T. E. Torpe. Ein kleiner Glaskessel, unten offen, steht in einer porösen Zelle, und diese wieder in einem zylindrischen Glasgefäß mit Wasser. Die auf As zu untersuchende Fl., z. B. der ausgezogene Mageninhalt eines Vergifteten, wird zu verd. H_2SO_4 hinzugefügt und das Ganze elektrolysiert. An der Kathode bildet sich AsH_3, welcher in dem bekannten Marschschen App. getrocknet und in einer schwerschmelzbaren Glasröhre erhitzt wird. An der erhitzten Stelle befindet sich ein Pt-Drahtnetz. Der Hauptvorteil dieses Verfahrens, welches Vf. in allen Einzelheiten beschreibt, ist die Entbehrlichkeit des Zn, welches schwer As-frei zu bekommen ist, und welches bei der Bestimmung nach Marsch benutzt wird (oder vielmehr nach Regnault, denn dieser hat die Beobachtung von Berzelius, daß AsH_3 durch Erhitzen unter As-Absch. zers. wird, zuerst analytisch verwendet, während Marsch die Beobachtung gemacht hat, daß das entstehende As sich auf einem kalten in die Flamme gehaltenen Gegenstand absetzt). Vf. beschreibt noch weitere Vorteile seiner Methode, die in der auf seinen Vortrag folgenden Diskussion von Thorne, Ling, Thomson und Mc Gowan bestätigt werden.

Physikalisch-chemische Analyse. — Wir möchten zunächst zwei für die gewöhnliche Analyse wichtige Arbeiten erwähnen, nämlich eine von Florence Jackson[2], die die Grenzen ermittelt, bis zu denen man noch Metalle mit den üblichen qualitativen Proben ermitteln kann. Verfasserin stellt die Resultate in einer ausführlichen Tabelle zusammen.

Ferner haben A. A. Noyes, P. V. Sammet und R. C. Robinson ein Schema ausgearbeitet, nach welchem sämtliche Metalle der H_2S-Gruppe, auch die seltensten, entdeckt werden können, wenn sie sich in kleinen Mengen bis zu 1—2 mg in der zu untersuchenden Probe befinden. Das Schema ist vom Ref. in Form einer Tabelle in der Zeitschr. f. Elektroch.[3] zusammengestellt.

F. W. Küster und Max Grüters machten Messungen Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung[4]. Neutralisiert man eine Base mit Hilfe einer Säure, so nimmt die Leitf. wegen Verschwindens der OH'-Ionen

1) Chem. N. 87. 245; ib. 88. 7—8; Proc. Chem. Soc. 19. 183—185; Journ. Chem. Soc. 83. 974—986.
2) J. Am. Chem. Soc. 25. 992—996.
3) Z. Elektroch. 9. 839—840.
4) Z. anorg. Chem. 35. 454—459.

bis zum Neutralisationspunkt ab, um dann wegen der neu auftretenden H˙-Ionen wieder zu wachsen. Vff. zeigen, daß sich der Neutralisationspunkt auf diese Weise sehr scharf bestimmen läßt; während z. B. der Farbenumschlag von NaOH bei Anwendung von Phenolphthaleïn durch 39,77 und bei Methylorange durch 40,16 ccm HCl erzeugt wurde, war der durch die Leitf. gefundene Neutralisationspunkt bei 39,98, und zwar fand er sich stets auf ungefähr 1 ‰ genau wieder. Bei der Neutralisation von $Ba(OH)_2$ mit HCl geben Leitf. und Phenolphthaleïn denselben Punkt, Methylorange jedoch zeigte sich auch hier um ebensoviel unempfindlicher wie bei NaOH. Daß Phenolphthaleïn und Leitf. bei NaOH verschiedene Werte geben, dürfte durch die CO_2 der Luft verursacht sein. Die Leitf-methode wird vor allem dann vorzuziehen sein, wenn die zu untersuchenden Lsgg. an sich stark gefärbt sind. Überhaupt findet man, daß die Lsgg., die mit Phenolphthaleïn eingestellt sind, bei Benutzung von Methylorange nicht scharf richtig sind. Die Abweichungen sind abhängig von der Konz. und von der Ggw. von Neutralsalzen. In CO_2-freien Lsgg. gibt Phenolphthaleïn Umschläge, die mit dem wahren Neutralpunkte fast absolut zusammenfallen.

Über die Jod-Tannin-Reaktion als empfindlichste Methode zum Nachweis von Hydroxylionen berichtet Wilh. Vaubel[1]. Die Rotfärbung von Tannin in Salzlsgg. durch Zusatz von Jod, die vorübergehend ist, tritt nur dann auf, wenn OH′-Ionen vorhanden sind, und zwar um so intensiver, je reicher die Lsg. an OH′ ist. Die Rotfärbung bleibt aus bei Salzen, die Jod addieren oder sonst wie verbrauchen, wie KJ, KSCN, $Na_2S_2O_3$, $NaHS_2O_8$, ferner bei den sauer reagierenden Stoffen $CuSO_4$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Co(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $ZnSO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ und $Fe(CN)_6K_4$, tritt dagegen ein bei den Alkalikarbonaten, -bikarbonaten, -boraten, -phosphaten, -stibiaten, -acetaten, KCN, $BaCO_3$, ferner bei NaCl, $NaNO_2$, $NaNO_3$, KCl, KBr, $KBrO_3$, $KClO_3$, KNO_3, $(NH_4)NO_3$, NH_4Cl, $(NH_4)_2(COO)_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ und natürlich bei allen deutlich alkalisch reagierenden Salzen. Vf. schließt daraus, daß alle diese Salze hydrolytisch gespalten sind, auch wenn man die Hydrolyse nicht durch sonstige Mittel nachweisen kann. Daß alle Salze in gewissem Grade hydrolytisch gespalten sind, ist sicher; ob sie mehr OH′- oder H˙-Ionen enthalten, hängt nur ab von der Stärke der entstehenden Base oder Säure. Ist letztere stärker diss. als erstere, so sind H˙-Ionen im

---

1) Z. angew. Chem. **16**. 1073—1074.

Überschuß, im anderen Falle die OH'-Ionen. Es wäre interessant, zu wissen, bei welcher OH'-Konz. die Rk. merklich auftritt, dann würde man sich auch auf diesem Wege ein annäherndes Bild von der OH'-Ionenkonz. und unter Benutzung der Diss-konst. von Säure und Base, von dem Grad der Hydrolyse machen können.

H. Baubigny und P. Rivals benutzen die Einwirkung von Borsäure auf Jodid zur Trennung des Jod von Brom und Chlor[1]. Bekanntlich kann man die Oxydationskraft eines gelösten Oxydationsmittels erhöhen, indem man die H'-Konz. der Lsg. erhöht und dadurch die O''-Konz. erniedrigt. Küster ist es auf diese Weise gelungen, Jodide in Gemischen der Haloïde zu bestimmen; er setzte dem Oxydationsmittel so viel H'-Ionen zu, daß es stark genug war, um Jodide zu J_2 zu oxydieren, aber nicht stark genug, um die Bromide und Chloride zu Cl_2 oder Br_2 zu oxydieren, und destillierte das entstandene J_2 ab. Vff. haben gefunden, daß sich zur Herstellung der gewünschten H'-Konz. H_3BO_3 gut gebrauchen läßt. Setzt man einer J'-Lsg. von 100 ccm, die 0,1—0,2 g Jodid enthält, 10—15 g H_3BO_3 und MnO_2, gewonnen durch Reduktion von Permanganat mittels Alkohols, hinzu, so wird das Jodid quantitativ oxydiert, Bromid aber noch nicht angegriffen. Nimmt man zu viel H_3BO_3, so wird auch Br_2 mit abgeschieden, und zwar um so leichter, je größer die Br'-Konz., wie die Theorie der Oxydationsketten fordert. Da sich Chlor von Brom durch eine Mischung von $CuSO_4$ und $KMnO_4$ trennen lassen, wobei die Anwesenheit von H_3BO_3 nicht schadet, kann man alle drei Haloïde voneinander trennen. Vff. haben allerdings die Theorie der Oxydationspotentiale nicht zur Erklärung ihres Verfahrens herangezogen, sondern meinen, daß aus dem Gemisch die HJ durch H_3BO_3 unter Bildung von Borat ausgetrieben werde, und der Wirkung des Oxydationsmittels unterliegt, während HCl und HBr nicht ausgetrieben würden. Das ist natürlich falsch, denn HJ ist viel stärker als H_3BO_3, etwa ebenso stark wie HBr und HCl.

Über die Reaktion des menschlichen Harnes und ihre quantitative Bestimmung lautet eine Arbeit von A. Auerbach und H. Friedenthal[2]. Nach Besprechung der Wirksamkeit der Indikatoren vom physikalisch-chemischen Standpunkt zeigen Vff., daß die bisherigen Versuche, die alkalische, resp. saure Rk. physiologischer Fll. durch Titration quantitativ zu messen, wegen des Vor-

1) C. r. **137**. 651—653.

2) Archiv für Anatom. u. Physiolog. (physiol. Abt.) **1903**. S.397—411.

handenseins extrem schwacher Säuren und Basen so falsche Werte ergaben, daß sie zu gänzlich irrtümlichen Schlüssen geführt haben. Vielmehr müssen die Eingriffe in das elektrolytische Gleichgewicht der physiologischen Fll., wie sie durch Titration erfolgen, durch Anwendung physikochemischer Methoden zur Messung von H·- und OH′-Konzz. vermieden werden. Diese Methoden werden kurz besprochen, und die Messung der Verseifungsgschw. von Äthylacetat bei 38° zur Anwendung gebracht. Es ergab sich, daß Harne (unabhängig von der Ernährung) niemals soviel OH′ enthielten, daß sie nach 48 Stunden eine merkbare Verseifung herbeigeführt hätten, sondern daß sie freie H·-Ionen in den Grenzen zwischen 10^{-7} bis höchstens zu 10^{-4} n. enthalten.

Weitere Untersuchungen von Friedenthal mit einigen Schülern[1] ergaben auch für das Serum und andere Körperfll. fast absolute Neutralität, die demnach ein Charakteristikum solcher Körperfll. zu sein scheint. Ihr Gehalt an Salzen sehr schwacher Säuren und Basen (Phosphate, Karbonate, Eiweiß) verleiht ihnen eine hohe „Resistenz gegen Änderung der Rk.“, die auch für den Ersatz des Blutverlustes durch künstliches Serum neben der Isotonie mit den Blutkörperchen berücksichtigt werden muß. Friedenthal gibt zu diesem Zweck eine Lsg. folgender Zus. an: 6 g NaCl; 4 g $NaHCO_3$; 0,3 g KCl; 0,3 g $Ca(H_2PO_4)_2$; 2 g Traubenzucker in 1 Liter, deren feste Bestandteile in dosierten Tabletten käuflich zu erhalten sind.

Ph. A. Guye und St. Bogdan beschreiben in einer Arbeit: Schnellmethoden zur physikalisch chemischen Analyse physiologischer Flüssigkeiten, Methoden und Apparatur zur Messung der Refraktionsindices, Viskositätskoëffizienten, Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung an physiologischen Flüssigkeiten[2]. An dem Beispiel des Urins zeigen sie die Brauchbarkeit der Methoden, indem sie einen gesunden Urin (11,7 ‰ NaCl, 2,13 ‰ P_2O_5, 18,90 ‰ Harnstoff, 28,10 ‰ verarbeitete Stoffe und 1,0174 Dichte) mit einem pathologischen (54,5 ‰ NaCl, 0,28 ‰ P_2O_5, 17,02 ‰ Harnstoff, 9,32 ‰ verarbeitete Stoffe und 1,0100 Dichte) vergleichen. Es ergab sich:

	spezifische Leitfähigkeit 18°	Gefrierpunktserniedrigung	Viskositätskoëffizient 18°	Refraktionsindex 18° n_D
Harn, gesund	0,01937	—1,39°	0,0113	1,3397
Harn, krank	0,00929	—0,39°	0,0109	1,3355

1) Verh. physiol. Ges. Berlin 1902—1903. Nr. 10—11. 8. Mai 1903.
2) J. Physic. Chem. 1. 379—390.

Ferner wurde die Änderung des Harns beim Stehen beobachtet. Man sieht, daß man mit Hilfe der genannten Methoden eine Anomalie der Harne sofort erkennen kann.

Elektrische Erscheinungen in Gasen, chemische Wirkung von Strahlen und Entladungen.

Leitfähigkeit von Flammen und ionisierten Gasen.

Den Absolutwert der Ladung eines durch Röntgenstrahlen erzeugten Gasions haben J. J. Thomson[1] und H. A. Wilson[2] neu bestimmt. Die besonders von Wilson zu großer Feinheit ausgebaute Methode ist folgende: Durch plötzliche Expansion feuchter ionisierter Luft erzeugt man einen dichten Nebel, der langsam zu Boden sinkt. Die Gschw. des Fallens kann man leicht bestimmen, da die obere Nebelschicht sich scharf gegen den nebelfreien Raum abhebt. Bei geringer Expansion bilden sich nur an den negativen Ionen Nebeltröpfchen. Läßt man den Nebel in einem vertikalen elektrischen Felde fallen, so wird je nach der Richtung des Feldes die Fallgschw. beschleunigt oder verzögert. Das Verhältnis der Gschww. ohne und mit Feld ist:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{mg \pm eX},$$

wo e die Ladung, m die Masse der Nebelteilchen, X die Feldstärke ist.

Nach Thomson läßt sich die Masse der Nebelteilchen aus ihrer Gschw. berechnen; unter der Annahme, daß die Reibung so groß ist, daß die Beschleunigungsglieder in der Bewegungsgleichung der Nebelteilchen vernachlässigt werden können, ist:

$$m = 3{,}1 \cdot 10^{-9} \cdot v_1^{3/2}.$$

Danach erhält man:

$$e = \frac{g}{X}(v_2 - v_1)\, v_1^{1/2} \cdot 3{,}1 \cdot 10^{-9}.$$

Auf diesem Wege fand Thomson den Wert $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ e. st. E., die ausführlichen Messungen von Wilson ergeben $e = 3{,}1 \cdot 10^{-10}$ e. st. E.

G. Moreau[3] hat Untersuchungen über die Leitf. von Flammen gemacht. Bringt man in eine reine Bunsenflamme zwei Plattenelek-

---

1) Phil. Mag. 5. 346—355.

2) Ib. 5. 429—441.

3) Jahrb. 9. 391; J. chim.-phys. 2. 558—569; Ann. chim. phys. 1. 305—342.

troden, so geht zwischen ihnen bei genügenden Potentialdifferenzen ein Strom über, der sich für sehr hohe P. D. einem Grenzwert nähert. Die Einführung von Salzen der Alkalien und Erdalkalien vergrößert die Leitf.; alle anderen Salze sind wirkungslos. Bei gleicher Salzkonz. ist die Reihenfolge der Leitff. Cs, Rb, K, Na, Li, Tl; dies ist auch die Reihenfolge der photoelektrischen Wirksamkeit. Das Gesetz von Arrhenius, nach dem die Leitf. mit der Quadratwurzel der Salzkonz. ansteigen soll, ist erfüllt. Vf. zeigt dann, daß die Erhöhung der Leitf. durch Salzdämpfe nur dann eintritt, wenn die Dämpfe die Kathode berühren. Er meint, daß nicht primär die Salzdämpfe infolge der hohen Temp. diss. sind, sondern daß aus der glühenden Kathode Elektronen austreten, die die Flammengase ionisieren. Die Beweglichkeiten werden nach folgender Methode bestimmt: zwei Flammen stehen nebeneinander, so daß sie sich berühren, die eine ist mit Salzdämpfen beladen, die andere nicht. Bringt man die beiden Flammen in ein elektrisches Feld, so werden Salzdämpfe in die reine Flamme hineingetrieben. Die durch sie vermittelte Stromstärke hängt ab vom Verhältnis Ionengeschw. : Gasgeschw., und gestattet die Beweglichkeiten zu berechnen. Diese nehmen für die negativen Ionen mit steigender Verd. bis zu einem Grenzwerte zu (etwa 1400 cm/sec). Die Beweglichkeit der positiven Ionen ist viel geringer (ca. 80 cm/sec).

F. van den Bossche[1] untersucht die Rolle des Wasserdampfs bei der Leitf. der Flammen. Ob eine Flamme Wasserdampf enthält wie eine Leuchtgasflamme, oder nicht, wie eine CO-Flamme, hat auf die Leitf. der NaCl-haltigen Flammen wenig Einfluß. Dies widerspricht der Hypothese von Arrhenius[2], daß sich das Salz mit Wasser zu Säure und Base zersetze. Vf. macht auch Versuche mit Alkoholflammen. Einführen von Br oder Cl vermindert, von colloidalem Pt vergrößert die Leitf. Unipolarität (Differenzen in der Stromstärke, wenn der Strom von einer kleinen Elektrode zu einer größeren geht bezw. umgekehrt) und Leitf. gehen nicht parallel. Denn die Salze von Ba, Sr, Ca, Mg geben große Leitf. und geringe Unipolarität, KJ große Leitf. und große Unipolarität.

Im ersten Teil einer Arbeit über die Ionisierung der Gase und Wiedervereinigung und Beweglichkeiten von Gasionen gibt P. Langevin[3] eine kritische Zusammenstellung der die Ionisierung durch Röntgen-, Kathoden- und Becquerelstrahlen behandelnden

1) Bull. acad. Belg. 864—887. 2) Wied. Ann. **42**. 18 (1891).

3) Ann. chim. phys. **28**. 289—384; 433—530; C. r. **134**. 414, 533, 646. **1902**. **137**. 177—179.

Untersuchungen. Im zweiten Teil stellt Vf. eine Formel für die Wiedervereinigung der Ionen auf; er faßt die Vereinigung als Folge der wechselseitigen Anziehung der Ionen auf und zeigt, daß der Ausdruck $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$, wo α Koeffizient der Wiedervereinigung, $k_1 k_2$ die Beweglichkeiten sind, das Verhältnis Anzahl der Vereinigungen : Anzahl der Zusammenstöße darstellt. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie läßt sich ableiten, daß bei niedrigem Druck ε dem Quadrat des Druckes proportional sein muß, was durch Versuche bestätigt wird. Für ε ergibt sich die Formel:

$$\varepsilon = m\left(1 + \frac{e^2}{\sigma W}\right)\frac{\sigma^2}{r_0^2},$$

m ist ein numerischer Faktor, der nach der kinetischen Gastheorie etwa = 0,5 ist, e ist die Ionenladung, σ die Summe der Radien, W die kinetische Energie, r_0 die mittlere Weglänge der Ionen. Nur r_0 ist vom Druck abhängig und zwar dem Druck umgekehrt proportional, also muß $\frac{\varepsilon}{p^2}$ eine Konstante sein. Die Versuche zeigen, daß für Luft und CO_2 zwischen 0,2 und 1,0 Atm. dies Gesetz erfüllt ist. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich $\frac{\varepsilon}{p_2} = 0{,}20$ etwa für Luft, der Versuch ergibt 0,26; da die Beweglichkeiten umgekehrt proportional dem Druck sind, so ist α dem Druck direkt proportional.

R. K. Mc Clung[1] hat die Abhängigkeit der Größe α von der Temp. untersucht; er findet, daß das Gesetz der Wiedervereinigung $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$ auch für höhere Tempp. gilt, bis 300°. α nimmt mit steigender Temp. stark zu.

Methoden, um Beweglichkeiten von Gasionen zu bestimmen, werden angegeben von H. Mache[2] und H. Gerdien[3].

Die Frage, ob bei der Leitung in Gasen an den Elektroden elektrolytische Zers-produkte auftreten ist von F. A. Lidbury[4] und von Ch. Terby[5] wieder untersucht worden. Lidbury fand, daß bei einer Entladung in H_2O-Dampf sich je nach den Bedingungen H_2 an der Anode, an der Kathode oder an den beiden Elektroden abschied, man kann also aus dem Versuch nichts schließen. Terby suchte die Absch. an den Elektroden dadurch nachzuweisen, daß er die Elektroden, nachdem sie in Geißlerschen

1) Phil. Mag. 6. 655—666.
2) Physik. Z. 4. 717—721.
3) Ib. 4. 632—635.
4) Trans. Electroch. Soc. 4. 127—134.
5) Bull. acad. Belg. 687—709.

Röhren dem Strom ausgesetzt gewesen waren (in HCl, HJ, H_2S, CS_2, SO_2, S_2Cl_2, CCl_4, $CHCl_3$, $SiCl_4$, Br_2) auf eventuelle Abschsch. untersuchte, oder ihr Potential in NaCl-Lsg. bestimmte, wobei eine Veränderung der Elektrode sich durch eine Änderung des Potentials hätte zu erkennen geben müssen. Auch diese Versuche ließen keine einheitliche Deutung zu. Was von Zers-produkten an den Elektroden erscheint, ist wahrscheinlich das Resultat der Erwärmung an den Elektroden, und da diese im allgemeinen an Anode und Kathode versch. ist, können leicht polare Unterschiede auftreten.

Ionisierung durch chemische Reaktionen.

Über die Ionisierung der Luft durch Phosphor liegen Arbeiten vor von E. Bloch[1], F. Harms[2], J. Elster und H. Geitel[3], A. Gockel[4], die in ihrer Gesamtheit beweisen, daß die von G. C. Schmidt[5] aufgestellte Theorie nicht richtig sein kann. Die Vff. weisen nach, daß sich die Luft in der Nähe von feuchtem sich oxydierenden Phosphor verhält, wie ein durch Bestrahlung leitend gemachtes Gas. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Beweglichkeiten der Ionen viel kleiner sind, als bei den gewöhnlichen Gasionen, was sich dadurch erklären läßt, daß die Ionen mit Nebelteilchen beladen werden. E. Bloch findet für die Beweglichkeiten etwa $^3/_{1000}$ mm/sec, für den Koeffizienten der Wiedervereinigung nach der Townsendschen[6] Methode ca. 3.

Über elektrische Leitf. und das Dampfstrahlphänomen handelt eine Dissertation von A. Uhrig[7]. R. v. Helmholtz und F. Richards haben beobachtet, daß gewisse chemische Rkk., wenn sie in der Nähe eines empfindlichen Dampfstrahls vor sich gehen, das Dampfstrahlphänomen auslösen. Vf. untersucht nun, ob dieselben Rkk. auch ionenbildend wirken. Am genauesten untersucht wurde die Zers. des O_3 durch KJ, Gummi u. dgl. Vf. findet dabei zwar ein positives Resultat, doch liegen die Resultate, die er erhält, fast in den Grenzen der Beobachtungsfehler, da die angewandte Beobachtungsmethode (Ladungsverlust eines Braunschen Elektrometers) wohl nicht empfindlich genug ist, um die geringen zu erwartenden Ionisationen mit Sicherheit und frei von Isolationsfehlern nachweisen zu können. Jedenfalls müssen die an die Arbeit anknüpfenden Abhandlungen von

1) C. r. **137**. 1040—1042.
2) Physik. Z. **4**. 436—439.
3) Physik. Z. **4**. 457—460.
4) Ib. **4**. 602—604.
5) Jahrb. **9**. 388; Physik. Z. **4**. 293—295; C. Barus, Ann. Phys. **11**. 1142—1144.
6) Phil. Trans. **1899**. 144.
7) Diss. Marburg.

F. Richards und R. Schenck[1] über die Radioaktivität des Ozons und die Theorie der Radioaktivität zum mindesten als verfrüht bezeichnet werden.

Ionisierung durch glühende Körper.

Die Untersuchungen über die Leitf. in der Nähe von glühenden Metallen[2] sind von H. A. Wilson[3] fortgesetzt worden und von C. D. Child[4] auch auf glühende Kohle ausgedehnt worden. Die hierbei beobachteten Erscheinungen sind noch nicht aufgeklärt, vermutlich spielen folgende Vorgänge dabei eine Rolle. 1. Das Entweichen von Gasen aus den Elektroden, 2. die Zerstäubung der Elektroden, 3. die Enstehung von Elektronen an der glühenden Oberfläche.

Die Zerstäubung glühender Metalle[5] soll nach G. Aeckerlein[6] auch wesentlich von elektrischen Kräften abhängig sein.

Chemische Wirkung von Strahlungen, neue Strahlen.

J. Tafel[7] hat die Wirkung von Kanalstrahlen auf ZnO untersucht. Nach Beobachtungen von W. Wien fluoreszieren Metalloxyde, die durch Verbrennung des Metalls im Sauerstoffstrom hergestellt sind, lebhaft unter dem Einfluß von Kanalstrahlen. Vf. sucht nun den chemischen Vorgang zu ermitteln, der dieser Erscheinung zugrunde liegt. Sauerstoff entwickelt sich bei der Bestrahlung nicht, das ZnO wird nur allmählich braun und die Fluoreszenz wird schwächer. Denselben Effekt kann man auch hervorrufen, wenn man das ZnO sehr starkem Druck[8] aussetzt, z. B. beim Verreiben; es wird dadurch ebenfalls braun, und das so behandelte ZnO fluoresziert unter Kanalstrahlen nicht mehr. Aus Lsgg. gefälltes ZnO fluoresziert überhaupt nicht. Vf. nimmt auf Grund seiner Versuche drei Modifikationen von ZnO an, das gefällte, nicht fluoreszierende, das aus reinem Zn durch Verbrennung im O_2-Strom gewonnene, und das aus diesem

1) Ber. Berl. Akad. 1102—1106. 2) Jahrb. 9. 393.

3) Proc. Lond. R. Soc. 72. 272—276; Phil. Trans. (A) 202 243—275; Phil. Mag. 6 267—268, auch O. W. Richardson; Phil. Mag. 6. 80—96; Proc. Lond. R. Soc. 71. 415—418.

4) Physik. Z. 4. 210; Physik. Rev. 15. 345—354; J. Allegritti, Physik. Z. 4. 263—266.

5) L. Holborn u. L. Austin, Berl. Akad. 1903. 245—248; wiss. Abh. d. phys.-techn. Reichsanstalt 1903.

6) Ann Phys. 12. 535—557. 7) Ann. Phys. 11. 613—618.

8) Dies haben auch P. Lenard und V. Klatt Ann. Phys. 12. 439—441 an anderen Substanzen gefunden.

durch Bestrahlung oder Druck entstehende braune. Die Annahme von G. C. Schmidt[1], daß die Fluoreszenzfähigkeit die Metalloxyde als feste Lsgg. (von Verunreinigungen) charakterisiere, hält Vf. nicht für richtig.

E. Goldstein[2] berichtet über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate. Bekanntlich werden durch intensive Bestrahlung mit Kathodenstrahlen Alkalisalze lebhaft gefärbt. Die Farbe wurde entweder als die einer niedrigeren Oxydationsstufe aufgefaßt oder als die Farbe einer festen Lsg. des Metalls im Salz. Vf. untersuchte Substanzen, bei denen eine Abscheidung von Metall ausgeschlossen erschien, z. B. die Haloidsalze des Ammoniums. Diese wurden bei gewöhnlicher Temp. nicht gefärbt, dagegen zeigten sie intensive Farben bei Abkühlung in fl. Luft. Auch an organischen Präparaten hat Vf. Färbungen erhalten. Bei gewöhnlicher Temp. werden diese meist von Kathodenstrahlen sehr schnell zersetzt, in fl. Luft aber sind sie beständig. Gefärbt wurden z. B.: Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Chloral, Tetramethylammoniumchlorid und viele andere, nicht gefärbt z. B. Essigsäure und Aldehyd. Auch Substanzen wie glasig erstarrte H_2SO_4 und HCl zeigten Färbungen. Die Versuche zeigen, daß die bisherige Auffassung vom Mechanismus dieser Färbungen keine befriedigende Erklärung gibt. Vf. vermutet, daß durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen die Lichtabsorption der Elemente, auch in Verbb., erhöht werde. Farblose Elemente können so ihr Absorptionsvermögen soweit verstärken, daß sie farbig werden. Diese Ansicht wird aber durch die Versuche nicht durchweg bestätigt.

Nach G. Schwarz[3] haben Röntgenstrahlen wie Lichtstrahlen die Eigenschaft, in den grünen lebenden Pflanzenteilen CO_2 in C und O_2 zu zerlegen; sie haben also assimilatorische Wirkung.

Ch. Ries[4] hat das elektrische Verhalten des Se gegen Wärme und Licht studiert. Vf. gibt zunächst Methoden an, um empfindliche Selenzellen herzustellen. Außer der Wid-änderung des Selens hat derselbe besonders auch lichtempfindliche Elemente aus Selen untersucht. Die Elemente bestehen aus einer Schicht von Se zwischen zwei ganz dünnen Metallelektroden; im Dunkeln haben sie keine EMK. Werden sie aber durch die Elektroden hindurch bestrahlt, so zeigt sich eine gut meßbare EMK, deren Größe und

1) Ann. Phys. 9. 707, 1902.
2) Chem. Ber. 36. 1976—1984.
3) Wien. Anz. 45.
4) Diss. Erlangen 1902.

Richtung von dem verwendeten Elektrodenmaterial abhängig ist. Stellt man in H_2O eine blanke Metallplatte einer mit Se überzogenen gegenüber, so ändert sich die EMK dieses Elements bei Belichtung um einige $^1/_{10}$ Volt. Nimmt man zwei mit Se überzogene Elektroden, so wird die belichtete Elektrode stets negativ unabhängig vom Material der Elektrode.

L. Ancel[1] berichtet über Änderungen des elektrischen Wid. unter dem Einfluß des Lichts auf Stoffe außer Selen. Der Einfluß einer Bestrahlung zeigt sich auch bei Ruß, Tellur, dünnen Metallblättchen. Diese Substanzen sollen vor Selen gewisse Vorzüge haben, z. B. durch Extraströme nicht verdorben werden. Am besten soll eine mit Ruß überzogene Selenzelle wirken. Das durch die Bestrahlung ausgelöste Phänomen soll in der Herst. eines unstabilen mol. Gleichgewichts bestehen, das nach Abblendung des Lichtes sehr schnell, aber nicht plötzlich verschwindet.

E. van Aubel[2] hat die Leitf. des Selen unter versch. Bedingungen untersucht. Himstedt und Bloch haben die Widänderung auch bei Bestrahlung mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen nachgewiesen. Auch H_2O_2 und Terpentinöl sollen durch eine Art Strahlung[3] eine Wid-verminderung hervorrufen. Eine 30 proz. H_2O_2-Lsg. wirkte aus einer Entfernung von 3 cm auf eine Selenzelle so stark, daß ihr Wid. von 496000 Ohm auf 324000 Ohm sank. Wurde zwischen H_2O_2 und Se eine Messingplatte eingeschaltet, so wurde allmählich der alte Wid. wieder erreicht. Auch Terpentinöl bringt einen ähnlichen Effekt hervor. Vf. nennt darum H_2O_2 und Terpentinöl radioaktiv[4]. Auch mit Ozon behandelte Körper bewirken eine Änderung der Leitf. des Selens z. B. Gummi oder noch besser Kampfer.

Nach A. B. Griffiths[5] sollen auch alkoholische Lsgg. gewisser pflanzlicher und tierischer Farbstoffe aus einer Entfernung von 5 cm in 15 Minuten den Wid. von Selen um einige Proz. zu erniedrigen vermögen; die Lsgg. sollen also auch eine Strahlung aussenden.

O. Dony-Hénault[6] glaubt die Einwirkung von mit Ozon behandelten Körpern auf photographische Platten dadurch erklären

1) Z. Elektroch. **9**. 695—696; Vortrag 5. internat. Kongreß.

2) C. r. **136**. 929—930, 1189—1190; Physik. Z. **4**. 807—808.

3) Vgl. die folgenden Referate.

4) Mit der gebräuchlichen Definition des Wortes radioaktiv fällt diese Bezeichnung offenbar nicht zusammen.

5) C. r. **137**. 647;

6) Physik. Z. **4**. 406—418.

zu können, daß er annimmt, es werde in der Gelatineschicht H_2O_2 gebildet. Die Wirkung des O_3 ist nur zu erkennen, wenn oxydable organische Substanzen vorhanden sind.

L. Grätz[1] beschreibt einige Versuche, die er als durch eine Strahlung des H_2O_2 hervorgerufen annimmt. Hält man über eine H_2O_2 enthaltende Schale eine photographische Platte, so wird sie bald geschwärzt. Eine chemische Wirkung soll darum ausgeschlossen sein, weil ein Luftstrom, der alle H_2O_2-Dämpfe entfernen würde, keine Änderung in der Schwärzung der Platte hervorruft, wenn man die durch den Luftstrom bewirkten Temp-änderungen unschädlich macht. Legt man Metallplatten auf die dem H_2O_2 abgekehrte Seite der Platte, also nicht in den Gang etwaiger Strahlen, so bilden sie sich hell auf dunklem Grunde ab. Hierbei scheinen sehr geringe Temp-differenzen zwischen Metall und Platte eine Rolle zu spielen. Irgend eine andere Eigenschaft der Strahlen, etwa Ionisierung der Luft, konnte nicht beobachtet werden.

Von R. Blondlot[2] ist eine große Anzahl von Mitteilungen erschienen, die sich mit den sog. N-Strahlen beschäftigen, die Vf. entdeckt haben will, und die vielfache Ähnlichkeit mit den Reichenbachschen Odstrahlen zeigen. Es muß gleich dabei bemerkt werden, daß es bisher keinem Physiker gelungen ist, die Blondlotschen Experimente zu wiederholen, trotzdem es sowohl in Deutschland wie auch in England vielfach versucht worden ist. Vielleicht liegt das daran, daß es Blondlot noch nicht gelungen ist, ein objektives Reagens auf N-Strahlen zu finden; die Beobachtungen erfolgen stets subjektiv durch Schätzung von Helligkeitsunterschieden, die in der Nähe der Reizschwelle des menschlichen Auges liegen. Die einzige einigermaßen objektive Beobachtung, die Blondlot angibt, besteht darin, daß Helligkeitsunterschiede einer minimalen Funkenstrecke photographiert werden; doch ist dieser Versuch, weil Kontrollversuche ohne N-Strahlen fehlen, nicht einwandsfrei. Die Erscheinungen, um die es sich hier handelt, sind nach Blondlots Angaben folgende.

---

1) Physik. Z. **4**. 160, 271—274.

2) C. r. **135**. 1293—1294; **136**. 284—286, 487—489, 735—738, 1120—1123, 1227—1229, 1421—1422; **137**. 166—169, 684—686, 729—731, 831—833, 962—964; Physik. Z. **4**. 310—314, 435—436, 596—601; Arch. Soc. phys. et nat. **15**. 5—29; Journ. de phys. **2**. 169—172; 337—339, 339—342, 481—484, 549—551, 551—553; G. Sagnac, C. r. **136**. 1435—1437; Physik. Z. **4**. 601—602; Soc. franç. de phys. Nr. 198 3—4; Journ. de phys. **2**. 553—558.

Blendet man das von einem zylinderlosen Auerbrenner oder einem frei brennenden Nernststift ausgehende Licht durch dünne Aluminiumfolie und schwarzes Papier ab, so vermag das Auge keine Strahlung mehr zu erkennen, eine photographische Platte wird nicht geschwärzt, die Luft wird nicht ionisiert. Bringt man nun in den Gang etwa noch durch die Schirme hindurchgehender Strahlen eine ganz kleine geeignet hergerichtete Funkenstrecke, so bemerkt man, daß sie heller aufleuchtet, wenn sie von den „N-Strahlen" getroffen wird, als wenn diese durch einen Schirm von dickem Metall abgeschirmt werden. Die gleiche Helligkeitszunahme zeigten auch schwach glühende Metalle, kleine Flämmchen und ganz schwach vorbelichtete Leuchtschirme von CaS. Diese letzteren wurden bei den definitiven Beobachtungen meistens benutzt. Blondlot gibt an, daß die N-Strahlen durch dünne Metallflächen, Hartgummi, Papier und dgl. hindurchgehen, dagegen von Wasser selbst in dünnster Schicht fast vollständig absorbiert werden. Durch Linsen aus Quarz lassen sich die Strahlen konzentrieren. Es zeigte sich, daß in einiger Entfernung von der Linse Stellen maximaler Intensität auftreten. Indem Sagnac diese „mehrfachen Brennpunkte" als eine Interferenzerscheinung, entstanden durch Beugung an den Grenzen der (kleinen) Linse, auffaßte, konnte er die Wellenlänge der N-Strahlen berechnen; die so bestimmte Wellenlänge wies den Strahlen eine Stelle gerade in einer Lücke des Spektrums an, zwischen den längsten Rubensschen Reststrahlen und den kürzesten elektrischen Wellen. Mit dieser Stellung im Spektrum stimmten aber die Eigenschaften der N-Strahlen gar nicht überein. Von E. Hagen und H. Rubens[1] ist nachgewiesen worden, daß das Emissions- und Reflexionsvermögen der Metalle sich für die längsten Rubensschen Reststrahlen bereits aus der Leitf. mit Hilfe der Maxwellschen Theorie berechnen läßt. Danach kann erst recht für noch längere Wellen ein Metall selbst in dünnen Schichten nicht mehr durchsichtig sein, da die auffallende Strahlung fast quantitativ reflektiert wird. Sehr viel besser paßt zu den Eigenschaften die später von Blondlot bestimmte Wellenlänge. Blondlot fand nämlich, daß die N-Strahlen durch ein Aluminiumprisma abgelenkt wurden; er erhielt jedoch auf dem zur Beobachtung dienenden Leuchtschirm nicht ein einziges abgelenktes Strahlenbündel, sondern eine ganze Anzahl. Aus der Messung des Ablenkungswinkels

---

1) Ber. Berl. Akad. 269, 410; Verh. Deutsch. phys. Ges. 5. 113, 145; Ann. Phys. 11. 873 – 901.

konnte er den Brechungsquotienten des Aluminiums für N-Strahlen bestimmen; für die den versch. Ablenkungsbildern entsprechenden Brechungsquotienten erhielt er mit zwei versch. Prismen, die sich durch die Größe des brechenden Winkels unterschieden, Werte, die bis auf etwa 5 % miteinander übereinstimmten. Ziemlich die gleichen Werte erhielt er durch Messung der Brennweite von Aluminiumlinsen. Mit Hilfe eines Gitters machte er dann eine Wellenlängenbestimmung, indem er den Abstand von Interferenzstreifen auf einen schwach belichteten Leuchtschirm beobachtete. Auf diesem Wege fand sich eine Wellenlänge, die den Strahlen einen Platz auf der anderen Seite des Spektrums weit im Ultraviolett anwies. Ihre Wellenlänge wäre demnach noch viel kleiner als die der kürzesten von Schumann mit seinem Vakuumspektrographen gemessenen Wellen. Sie würden dadurch in die Nähe der Röntgenstrahlen gerückt werden; wenn man diesen einen Platz im gewöhnlichen Spektrum anweisen will, so würde ihnen nach Haga und Wind[1] bezw. G. Holtsmark[2] eine Wellenlänge von der Größenordnung 0,1 $\mu\mu$ bezw. 1 $\mu\mu$ zuzuschreiben sein. Die N-Strahlen sollen nach Blondlot eine Wellenlänge von etwa 10 $\mu\mu$ haben. Bei der weiteren Untersuchung der Strahlen fand Blondlot noch folgende merkwürdige Eigenschaften: konzentriert man ein Bündel N-Strahlen mit Hilfe einer Quarzlinse auf einen Leuchtschirm, so leuchtet der Schirm auch noch, wenn die Strahlenquelle entfernt ist, geraume Zeit nach. Nach Blondlot soll dann die Quarzlinse N-Strahlen aufgespeichert haben und nun aussenden. Taucht man ein für N-Strahlen völlig durchsichtiges Stück Seidenpapier in Wasser, so schirmt es die Strahlung vollständig ab; setzt man dem Wasser eine Spur NaCl zu, so wird es wieder durchsichtig; nach Blondlot dient in diesem Falle das NaCl wie oben die Quarzlinse als Überträger der N-Strahlen. Doch ist in beiden Fällen schwer einzusehen, weshalb die jetzt von der Linse bezw. dem mit NaCl-Lsg. getränkten Seidenpapier ausgehenden Strahlen in demselben Punkte (auf dem Leuchtschirm) vereinigt werden sollen, wie vorher die primären Strahlen. Für die Helligkeitsvermehrung eines schwach beleuchteten Körpers soll es gleichgültig sein, ob der Körper selbst, oder das Auge mit N-Strahlen bestrahlt wird. Die Strahlen werden auch ausgesandt von allen in einem mol. Zwangszustand befindlichen Körpern, schnell gekühlten Gläsern, Magneten, gehärtetem Stahl, einem aus einem lothringischen Grabe stammenden alten

1) Ann. Phys. 10. 305—312. 2) Ib. 10. 540.

Merowingerschwert. Alle diese Beobachtungen lassen es äußerst wünschenswert erscheinen, daß sich ein objektives Reagens auf N-Strahlen finden möge, damit man entscheiden kann, ob diese merkwürdigen Erscheinungen auf reellen Tatsachen beruhen, oder nur auf die bekannten physiologischen Täuschungen[1] zurückzuführen sind[2].

Chemische Wirkung von Entladungen.

W. Muthmann und H. Hofer[3] haben die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme studiert. In einer Lichtbogenflamme, die innerhalb einer Kugel erzeugt wurde, findet die endotherme Rk. $N_2 + O_2 = 2NO - 432000$ cal bis zu einem bestimmten Gleichgewicht statt. Bei Überschuß von Sauerstoff wird zwar teilweise NO_2 gebildet, doch ist diese Bildung bei der hohen Temp. des Lichtbogens eine sehr beschränkte. Die Gleichgewichtskonst., die bei den Versuchen 1 und 2 folgender Tabelle durch Vereinigung von N_2 und O_2, bei 3, 4 und 5 durch Zers. von NO ermittelt wurde

$$K = \frac{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{NO}}$$

nimmt entsprechend der Theorie mit wachsender Temp. ab, und ist unabhängig vom Druck.

Nr. des Versuches	K	K-Mittel	Funkenstrecke	Temp.
3	100,8	90	1 cm	1825
1	78,8			
4	126,5	119	1,5 cm	1800
2	111,4			
5	1426	1426	3,5 „	1590

Die Temp. wurde durch Kohlensäurezers. ermittelt. Vff. berechnen einen Energieaufwand für 1 kg Salpetersäure (die Pferdekraftstunde zu 2 Pf. gerechnet) von 16 Pf., während 1 kg Salpetersäure heute etwa 70 Pf. kostet. Benutzt man statt der Luft ein mol. Gemisch von N_2 und O_2, so würde hierdurch noch eine Ersparnis von 25 % eintreten.

1) O. Lummer, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 5. 416—422.

2) Neuerdings hat Blondlot auch N_1-Strahlen entdeckt, die in ihrer Wirkung auf schwach beleuchtete Flächen sich gerade entgegengesetzt verhalten, wie die N-Strahlen.

3) Ber. chem. Ges. 36. 538—453.

Im Anschluß an diese Arbeit erinnert F. v. Lepel[1] an seine 1897 veröffentlichten Untersuchungen[2], in denen er die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff in einer Funken-Aureole studierte. Im allgemeinen stimmen die Resultate mit denen von Muthmann und Hofer, es ist aber nach neueren Versuchen des Vf. einiges hinzuzufügen. Vf. glaubt, daß man mit Gleichstrom bessere Ausbeute erhält, als mit Wechselstrom. Das Elektrodenmaterial ist von Einfluß. Kupferspitze (+), die einer Kohlenplatte (—) gegenübersteht, gibt die besten Resultate. Auch die Natur der Fl., die zugeführt wird, ist von Einfluß. Wasser wirkt am wenigsten, am meisten Nitrat erhält man, wenn Alkalihydroxyd- oder -karbonatlsgg. zugegen sind. Es wurden noch eine Reihe weiterer Salze untersucht und Betrachtungen über die Wirkung des in ihnen vorhandenen Metall- oder Säureradikals angestellt. Auch die Wirkung der Anwesenheit fremder Gase wurde untersucht. Vf. fand, daß es sich nicht lohnt, Ozon als Oxydationsgas zu wählen. — Vf. glaubt, daß die Stickstoffoxydation ein sehr lohnender Zweig der Elektrochemie werden wird, besonders weist er auf die eventuelle Benutzung der Windkraft hin.

W. von Bolton[3] beschreibt eine Erscheinung, die er das Leuchten der Ionen nennt. Taucht man einen Metallstab als Kathode in ein mit H_2SO_4 1:10 oder HNO_3 1:4 gefülltes Gefäß, das als Anode eine größere Metallelektrode enthält, so bemerkt man bei genügend hoher Spannung (110 Volt) an der Kathode ein sehr helles Leuchten. Betrachtet man dies Kathodenlicht im Spektralapp., so findet man die Linien des Kathodenmetalls. Nach Vf. soll das so erhaltene Spektrum das reine Spektrum des Metalls geben, also frei sein von sog. Verb-banden. Vf. glaubt, daß das Leuchten bei der Entladung der Metallionen an der Kathode auftritt. In der Arbeit werden einige Appp. (Chromoskope) beschrieben, die eine bequeme Beobachtung der Erscheinung ermöglichen sollen. E. Hoppe[4] weist auf die Ähnlichkeit der Boltonschen Methode mit seiner schon früher beschriebenen Anordnung[5] hin, bei der die Lichterscheinungen an der aktiven Elektrode des Wehneltunterbrechers, spektroskopisch untersucht wurden.

F. Gruszkiewicz[6] gibt eine neue Cyanwasserstoffsynthese an. Läßt man ein Gemisch von etwa 50 % CO, 25 % N_2, 20 %

1) Ber. chem. Ges. **36**. 1251—1258. 2) Jahrb. **4**. 112, 337.
3) Z. Elektroch. **9**. 767—770, 913—922.
4) Bemerkung dazu von E. Hoppe. Ib. 805.
5) Elektrot. Z. **1900**. 508. 6) Z. Elektroch. **9**. 83—85.

H_2 in langsamem Strom über eine Funkenstrecke strömen, die so reguliert ist, daß die Entladungen in Form eines Flammenbogens übergehen, so erhält man etwa 0,4 % HCN. Auch CO_2 enthaltende Gasgemische sollen HCN geben. Vf. hofft diese Methode auf die Verwertung von Wassergas, Dawsongas oder Generatorgas anwenden zu können.

E. Rasch[1] schlägt vor, bei derartigen Versuchen statt der Metall- oder Kohleelektroden solche aus Oxyden zu verwenden, wie sie bei der Nernstlampe gebraucht werden, und wie sie Vf. für seine Bogenlampe benützt. Dadurch soll die reduzierende Wirkung der Elektroden, die bei manchen Rkk. hinderlich ist, vermieden werden.

Demetrio Helbig[2] hat durch Einwirkung von Funkenentladungen auf fl. Luft einen grünen Körper erhalten, der zum größten Teil aus N_2O_3 besteht. Bei Ggw. von Ozon, das auch bei der Funkenentladung entsteht, explodiert dieser Körper heftig. Reines N_2O_3 bei der Temp. der fl. Luft mit O_3 behandelt gibt dagegen weiße Flocken eines nicht explodierenden weißen Körpers.

K. Mey[3] beschreibt ein Verfahren, um sehr reines Helium darzustellen. Bringt man das auf anderem Wege schon möglichst gut gereinigte Gas in eine Gleißlersche Röhre, die K-Na-Legierung enthält und schickt bei einigen cm Druck Entladungen hindurch, für die die Legierung als Kathode dient, so werden alle Spuren von N_2, O_2, H_2 von der Elektrode absorbiert. Das Heliumspektrum war dann frei von den Linien dieser Gase. Die Methode ist aber erst rationell, wenn das Helium schon vorher durch andere Mittel ziemlich gut gereinigt ist.

A. Becker[4] teilt eine Methode mit, die in verhältnismäßig kurzer Zeit für den Laboratoriumsgebrauch genügende Mengen von Argon herzustellen gestattet. Die im Prinzip auch von Lord Rayleigh und W. Ramsay[5] angewandte Methode besteht darin, daß man den N_2 der Luft durch Funkenentladungen zu HNO_3 oxydiert, und die so gebildete HNO_3 durch KOH absorbieren läßt. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es wesentlich, wenn man bei möglichst enger Begrenzung des den Funken umgebenden Raumes möglichst lange Funken anwendet, und die Strömungsgschw. des Gases passend reguliert. Es werden deshalb als Rk-raum ziemlich enge Messing-

1) Z. Elektroch. 9. 163—164.
2) Atti R. Acc. d. Lincei Roma 11. (II) 310; Centralbl. 1903. I 311.
3) Ann. Phys. 11. 138—139.
4) Z. Elektroch. 9. 600—602.
5) Phil. Trans. 186. 216 (1895).

röhren verwendet. Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. In wenigen Tagen wurde ein Gasrest von 2 L erhalten, der 600 ccm Argon lieferte.

Ozon.

E. Goldstein[1] berichtet über Ozonbildung. Der Firma Heräus ist es gelungen, Geißlersche Röhren aus Quarz herzustellen. In der Nähe einer solchen in Betrieb befindlichen Röhre bemerkt man einen sehr intensiven O_3-Geruch. Das O_3 entsteht durch die Einwirkung der intensiven ultravioletten Strahlen, die in der Geißlerschen Röhre entstehen, und die für ultraviolettes Licht leicht durchlässigen Quarzwände durchdringen. Diese Methode läßt sich recht gut zur Darstellung von O_3 verwenden. Noch interessanter ist eine zweite Methode, bei der der O_2 innerhalb der Röhre in O_3 verwandelt wird. Taucht man eine mit O_2 gefüllte Geißlersche Röhre, in der der Druck unterhalb der Dampfspannung des fl. O_2 sich befindet in fl. Sauerstoff, und läßt Entladungen durchgehen, so schlägt sich ein blauer Beschlag an der Glaswand nieder, und der Druck sinkt auf $^1/_{10}$ mm; bald rieselt das fl. Ozon an den Wänden herab und vereinigt sich zu einem blauen Tropfen. $^1/_{10}$ mm ist also die Dampfspannung des Ozons bei dieser Temp. Bringt man immer Sauerstoff nach, so kann man größere Mengen des fl. Ozons erhalten. Sauerstoff kann sich nicht mit niederschlagen, wenn man das Vakuum über seinem Dampfdruck bei dieser Temp. hält. Wohl aber werden durch das Ozon die kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen, die sonst stets die Erzeugung des reinen Sauerstoffspektrums verhindern, zu Kohlensäure umgewandelt, die sich niederschlägt, so daß man in der Röhre reinen Sauerstoff, bezw. Ozon hat, und das Spektrum daran unverfälscht beobachten kann. — Die von Ladenburg beobachtete Explosivität des fl. Ozons ist bei der tiefen Temp. nicht vorhanden.

E. Warburg[2] hat sich die Aufgabe gestellt, die Bedingungen zu finden, von denen die O_3-Ausbeute in Ozonisatoren abhängt. Er sucht deshalb zu bestimmen, wieviel O_3 gebildet werden kann, wenn man ein Coulomb als Leitungsstrom durch O_2 hindurchschickt. Um die desozonisierende Wirkung der Entladung unschädlich zu machen, darf man die O_3-Konz. nur auf einen geringen Bruchteil der erreichbaren maximalen anwachsen lassen. Vf. bestimmt zunächst die ozonisierende Wirkung des Spitzenstroms. Dabei floß

1) Ber. chem. Ges. 36. 3042—3046. 2) Berl. Akad. 46. 1011—1015.

ein Strom von O_2 langsam an der Spitze vorbei, die O_3-Konz. wurde durch Absorption des O_3 in Na-Arsenitlsg. und Titration bestimmt. Die Ozonmenge pro Coulomb ist bei negativem Spitzenpotential unabhängig von der Höhe des Potentials und sinkt langsam mit steigender Stromstärke. Die Ausbeute betrug etwa 0,04 g O_3 pro Coulomb. Bei positivem Spitzenpotential wächst die O_3-Menge pro Coulomb schnell mit der Stromstärke; sie stieg von 0,02 g O_3 pro Coul. bei 29×10^{-6} Amp. auf 0,06 g bei 94×10^{-6} Amp. Die zur Bildung von 1 Mol O_3 verbrauchte elektrische Energie betrug im günstigsten Falle 890 Kal. d. i. etwa das 30fache der zur Bildung von 1 Mol O_3 nötigen Energie (32,4 Kal.). Bei Anwendung von in der Technik gebräuchlichen Ozonisatoren fand A. W. Gray[1] bessere Ausbeuten, er erhielt pro Coulomb etwa 0,26 g O_3. Die zur Bildung von 1 Mol O_3 nötige elektrische Energiemenge betrug in diesem Fall etwa 135 Kal., also noch etwa das 4fache der Bildungswärme des O_3. Zur Erzeugung von 1 Mol O_3 werden im günstigsten Falle etwa 92 Coul. gebraucht; da zur elektrolytischen Abscheidung von 1 g Äqu. 96540 Coul. erforderlich sind, so kann man die Ozonbildung nicht als eine Art von elektrolytischem Prozeß auffassen. Warburg ist deshalb der Ansicht, daß in den Ozonisatoren die O_3-Bildung auf die bei den Entladungen entstehenden Kathodenstrahlen und ultraviolettes Licht zurückzuführen ist.

Die für die Grayschen Versuche nötige Theorie der Siemensschen Ozonisatoren ist von E. Warburg[2] gegeben worden. Die Appp. kann man als Kondensatoren auffassen, deren Dielektrikum teils aus Glas, teils auch Gas besteht. Vf. nimmt nun an, daß falls die Spannung an den beiden die Gasschicht begrenzenden Glasflächen einen gewissen Minimalwert erreicht (das Funkenpotential), ein Leitungsstrom durch das Gas hindurchgeht; unter gewissen Annahmen läßt sich diese Stromstärke und das Potential der Glasflächen berechnen; die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

Funkenentladung.

A. de Hemptinne[3] hat den Einfluß der elektrischen Spitzenentladung auf die Vereinigung und Zers. von Gasen untersucht. Warburg[4] hat gefunden, daß die O_3-Bildung dreimal stärker ist, wenn die auf den O_2 wirkende Entladung von einer positiven Spitze ausgeht, als wenn die Spitze negativ ist. Vf. fand, daß die Rk-

1) Berl. Akad. **46.** 1016ff.
2) Phys. Ges. **5.** 382—391.
3) Z. physik. Chem. **46.** 13—20.
4) Ann. Phys. **9.** 790; Jahrb. **9.** 444.

gschw. der Vereinigung von H_2 und O_2 von der Größe der leuchtenden Zone in den Entladungsröhren abhängig ist. In Mischungen von O_2 und H_2 von CO und O_2, auch in $N_2 + H_2$ ist die leuchtende Zone größer, wenn die Spitze Kathode ist, infolgedessen ist auch bei dieser Stromrichtung die Rk-gschw. größer. In NH_3 und CS_2, die zersetzt werden, ist beim Kommutieren ein Unterschied weder zu sehen noch zu messen. Die Erscheinung hängt wahrscheinlich mit dem Entstehen von Kathodenstrahlen und ultravioletten Licht zusammen[1].

W. R. Carr[2] teilt Beobachtungen über die Gesetze, die die Funkenentladung in Gasen beherrschen, mit. Nach Paschen[3] nimmt die Minimalspannung, die nötig ist, um Funkenentladung in einem Gas herbeizuführen, mit abnehmendem Druck ab; bei konst. Potential ändert sich der maximale Druck, bei dem eben noch Entladung eintritt, umgekehrt proportional der Entfernung der Elektroden. Peace[4] fand dies Gesetz nicht bestätigt, er hat aber wahrscheinlich die Funkenlänge nicht richtig gemessen. Vf. hat die Versuche mit einer anderen Versuchsanordnung wiederholt; er findet in Luft, H_2, CO_2 bei sehr versch. Drucken das Paschensche Gesetz bestätigt.

E. Bouty[5] hat eine Reihe von Beobachtungen über die elektrische Festigkeit (cohésion diélectrique) von Gasen angestellt. Die Methode besteht darin, daß das zu untersuchende Gas in einem flachen Glasgefäß zwischen die Platten eines Kondensators gebracht wird. Die P.D. der Kondensatorplatten wird solange erhöht, bis beim Laden oder Entladen des Kondensators eine Lichterscheinung auftritt. Die dazu nötige P.D. heißt die kritische Spannung. Bei allen Gasen gibt es einen Druck, bei dem die kritische Spannung ein Minimum ist. Für H_2 ist z. B. die kritische Feldstärke bei 108 mm Hg 2415 Volt/cm, mit abnehmendem Druck sinkt sie, bis sie etwa bei 0,86 mm Hg mit 93,5 Volt/cm ein Minimum erreicht, um bei noch geringerem Druck wieder zuzunehmen, bei 0,03 mm Hg ist die kritische Feldstärke schon wieder etwa 900 Volt/cm. Die elektrische Festigkeit ändert sich nicht mit der Temp., sie ist bei konst. Vol. zwischen -100° und $+200^{\circ}$ konst., wo sich der Druck doch im Verhältnis 1:2,7 ändert. In der Elektronentheorie nimmt man an, daß die Funkenentladung eintritt, wenn die positiven Ionen

1) Vgl. die Arbeiten von Warburg auf der vorigen Seite.

2) Proc. Roy. Soc. **71**. 374—376; Phil. Trans. (A) **201**. 403—433.

3) Wied. Ann. **37**. 79.

4) Proc. Roy. Soc. **52**. 99.

5) C. r. **136**. 40—41, 669—671, 741—742, 1646—1649; Journ. de phys. 2. 401—443.

im Felde eine so große Gschw. erreichen, daß ihre lebendige Kraft beim Anprall an neutrale Mol. genügt, um diese in Ionen zu zerspalten. Bei konst. Vol. ist die mittlere Weglänge und die im konst. Felde erreichte Gschw. auf einer mittleren Weglänge konst., d. h. unabhängig von der Temp. Die Versuche würden also beweisen, daß die lebendige Kraft, die ein Ion besitzen muß, um ein neutrales Mol. zu ionisieren, unabhängig ist von der Temp. — Die elektrische Festigkeit von Gasgemischen läßt sich im allgemeinen nach der Mischungsregel berechnen. Dies beweist, daß bei diesen schwachen Entladungen chemische Rkk. nicht in Frage kommen. Nur bei H_2-Mischungen ist die kritische Spannung immer niedriger, als die des reinen H_2. Demgegenüber hat K. Przibram[1] gefunden, daß die zum Einsetzen der Spitzenentladung nötigen Spannungen sinken, wenn man z. B. zu Luft geringe Zusätze von CO_2, Cl_2, CO, NH_3, H_2S bringt, oder zu H_2 einen geringen Prozentsatz CO_2. Die Wirkung fehlt in Mischungen von N_2 und H_2 oder Cl_2 und CO_2. Sie tritt überhaupt nur auf, wenn ein Gas in großem Überschuß vorhanden ist.

Radioaktivität.

Becquerelstrahlen. — Eine Reihe von Untersuchungen ist angestellt worden über die leicht absorbierbaren von radioaktiven Substanzen ausgehenden Strahlen, die sogn. α-Strahlen (Rutherfordstrahlen).

R. J. Strutt[2] hatte schon die Vermutung ausgesprochen, daß die α-Strahlen aus positiv geladenen Teilchen bestehen könnten, und den Kanalstrahlen vergleichbar wären. Diese Vermutung wurde durch die Versuche von E. Rutherford[3] bestätigt. Rutherford ließ die von einem Ra-Präparat ausgehenden Strahlen durch die spaltförmigen Zwischenräume eines Satzes von Metallplatten hindurchgehen und beobachtete die Leitf. der Luft, die diese Strahlen erzeugten. Durch ein ziemlich schwaches Magnetfeld wird die Leitf. verringert; es werden die den Kathodenstrahlen entsprechenden β-Strahlen durch das Magnetfeld so abgelenkt, daß sie die Metallplatten treffen, bevor sie die Luft ionisieren können. Die Verringerung der Leitf. geht aber zunächst nur bis zu einer bestimmten Grenze, wenn das Magnetfeld verstärkt wird; dann sind alle β-Strahlen ab-

1) Physik. Z. 4. 842—845; Phil. Mag. 6. 176—180.

2) Phil. Trans. Roy. Soc. 1900.

3) Physik. Z. 4. 235—240; Phil. Mag. 5. 177—187; Science 17. 182; Phys. Rev. 16. 181—182.

gelenkt; erst ein viel stärkeres Magnetfeld vermag noch eine Verringerung der Leitf. hervorzurufen, erst jetzt werden die α-Strahlen abgelenkt. Rutherford weist nun nach, daß die Ablenkung entgegengesetzt der der β-Strahlen erfolgt, daß die α-Strahlen also ähnlich wie die Kanalstrahlen aus positiv geladenen Teilchen bestehen müssen, Auch die elektrische Ablenkung der α-Strahlen kann Rutherford nachweisen. Die Methode Rutherfords gestattet nur eine Schätzung der aus elektrischer und magnetischer Ablenkung zu berechnenden Gschw. und spez. Ladung der positiven Teilchen. Vf. findet:

$$v = 2{,}5 \cdot 10^9 \text{ cm/sec} \qquad \frac{\varepsilon}{\mu} = 6 \cdot 10^3.$$

Diese Zahlen stimmen der Größenordnung nach mit den an Kanalstrahlen beobachteten Werten überein.

H. Becquerel[1] und Th. Des Coudres[2] haben mittels photographischer Methoden die Beobachtungen Rutherfords bestätigt. Des Coudres, dessen Werte, weil er im Vakuum beobachtete, wohl die genauesten sind, fand für die von Gieselschem $RaBr_2$ ausgehenden α-Strahlen:

$$v = 1{,}65 \cdot 10^9 \qquad \frac{\varepsilon}{\mu} = 6{,}4 \cdot 10^3.$$

Im lufterfüllten Raum nimmt nach Becquerel das Produkt aus magnetischer Feldstärke und Krümmungsradius der Bahnkurve eines Teilchens, $R \cdot H$, das der Theorie nach konst. sein sollte, zu mit wachsendem Abstand von der Strahlungsquelle. Vf. erklärt dies damit, daß die positiven Teilchen auf ihrem Wege durch die Luft Luftmoleküle anziehen und dadurch ihre Masse vergrößern, also ihre spezifische Ladung verkleinern, was eine Zunahme des Krümmungsradius hervorrufen würde. In ähnlicher Weise erklärt J. Stark[3] die Beobachtungen von W. Wien[4] an Kanalstrahlen; diese sollen nämlich auf ihrem Wege negative Ionen aufnehmen, sich dadurch neutralisieren und in der Tangente ihrer bisherigen Bahn weiterfliegen; es entsprächen also sowohl bei den Becquerlschen wie bei den Wienschen Versuchen die am weitesten abgelenkten Strahlen den α- bezw. Kanalstrahlen.

Auch für Polonium hat H. Becquerel[5] eine α-Strahlung nachgewiesen; die Konstt. sind anscheinend dieselben, wie beim Ra.

1) C. r. **136**. 199—203, 1517—1522.
2) Physik. Z. **4**. 483—485.
3) Ib. **4**. 583—586.
4) Jahrb. **9**. 119.
5) C. r. **136**. 431—434.

Bei der weiteren Untersuchung der übrigen radioaktiven Substanzen fand Vf.[1], daß Ra und Th sowohl α- wie β-Strahlen aussenden, Polonium nur α-Strahlen, U nur β-Strahlen. Polonium sendet außerdem noch eine sehr durchdringende γ-Strahlung aus, ebenso Ra[2].

A. Debierne[3] hat auch bei Aktiniumpräparaten eine α-Strahlung nachgewiesen.

Da α- und β-Strahlen versch. stark absorbiert werden, so muß man ein Ra-Präparat so einschließen können, daß nur β-Strahlen seine Hülle durchdringen. Infolgedessen muß sich das Präparat positiv laden; diese Ladung kann nach E. Dorn[4] so stark werden, daß ein Gläschen von 0,2 mm Dicke, das längere Zeit Ra enthielt, eines Tages von einem Funken durchschlagen wurde. Die dazu nötige Spannung beträgt mindestens 50000 Volt. Die freiwillige Ladung des Ra wurde zuerst nachgewiesen von R. J. Strutt[5] und gemessen von W. Wien[6]; dieser fand, daß 4 mg $RaBr_2$ die in einer Glasröhre eingeschmolzen waren, dauernd einen Strom von $3 \cdot 10^{-12}$ Amp. lieferten. Vf. berechnet unter der Annahme, daß das Verhältnis von Masse zu Ladung für die negativen Teilchen $= 10^{-7}$, für die positiven $= 1,6 \cdot 10^{-4}$ ist, die von 1 g $RaBr_2$ pro sec verlorene Masse zu etwa $7,5 \cdot 10^{-18}$ g für die negativen und etwa $1,2 \cdot 10^{-14}$ g für die positiven Teilchen; das sind im Jahre etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mg.

Einen Gewichtsverlust nachzuweisen ist verschiedentlich versucht worden, z. B. von A. Heydweiller[7], E. Dorn[8], R. Geigel[9], W. Kaufmann[10], C. Forch[11], doch führten diese Versuche zu dem Resultat, daß ein die Beobachtungsfehler übersteigender Gewichtsverlust nicht vorhanden sei, oder die als Gewichtsverlust gedeuteten Beobachtungen ließen sich anders erklären[12].

Emanation. — Die von stark radioaktiven Präparaten ausgehende Emanation verhält sich wie ein gewöhnliches Gas. Ihr Siedepunkt wurde von E. Rutherford und F. Soddy bestimmt[13]; in

---

1) C. r. **136**. 977—982.
2) R. J. Strutt, Proc. Lond. R. Soc. **72**, 208—210.
3) C. r. **136**. 671—673.
4) Physik. Z. **4**. 507—508.
5) Phil. Mag. **6**. 588—589.
6) Physik. Z. **4**. 624—626.
7) Jahrb. **9**. 406.
8) Physik. Z. **4**. 530—531.
9) Ann. Phys. **10**. 429—435.
10) Ib. **10**. 894—896.
11) Physik. Z. **4**. 318—319.
12) Ib. **4**. 319—320, 353—354, 443—445.
13) Jahrb. **9**. 405.

neueren Arbeiten[1] wird der „Siedepunkt" der Th-Emanation auf —120° C, von Ra-Emanation auf —150° C angegeben. Diese Tatsache hat H. Ebert[2] benutzt, um Gase, die wenig Emanation enthalten, anzureichern; man braucht zu diesem Zwecke das Gas nur durch ein Metallrohr zu leiten, das in fl. Luft gekühlt wird; dann wird in diesem die gesamte Emanation aufgespeichert.

F. Wallstabe[3] hat die Diffusion von Ra-Emanation in Fll. untersucht. Ein Fl-zylinder wurde negativ geladen unter einer Glasglocke der Wirkung von Ra-Emanation ausgesetzt; er wurde dadurch induziert aktiv. Nach bestimmten Zeiten wurden aus verschiedenen Schichten des Zylinders Proben abgehebert, deren Aktivität untersucht wurde. Es fand sich, daß man auf die Diffussion von Emanation in Fll. die gewöhnlichen Diffusionsgesetze anwenden kann, wenn man annimmt, daß die induzierte Aktivität und die Emanation allmählich verschwindet. Das Gesetz, nach dem dies geschieht, wurde von Curie und Danne[4] experimentell untersucht. Bringt man Ra-Emanation in ein zugeschmolzenes Glasgefäß, so nimmt die ionisierende Wirkung der von diesem Gefäß ausgehenden Strahlung nach einem logarithmischen Gesetz ab; die „Abklingungskonst." für Ra-Emanation ist dadurch gegeben, daß die ionisierende Wirkung in etwa 4 Tagen auf die Hälfte abnimmt. Die Gschw. der Abnahme wird nicht geändert, weder durch tagelanges Erhitzen auf 450° noch durch ebensolanges Abkühlen in fl. Luft. Auch Curie und Danne haben gefunden, daß die Emanation wie ein Gas diffundiert. Ra-Emanation stand nur durch eine enge Kapillare mit der Außenluft in Verbindung; dann erfolgte die Abnahme der ionisierenden Wirkung des Gefäßes schneller, als wenn es ganz verschlossen war. Aus der Zunahme der Abklingungskonst. konnte der Diffusionskoeffizient berechnet werden; er ergab sich in c.g.s.-Einheiten zu 0,10 in guter Übereinstimmung mit dem früher von Rutherford gefundenen Werte 0.08.

Die Emanation ruft eine eigenartige Leuchtwirkung an gewissen Leuchtschirmen, am besten solchen aus Sidotblende hervor. W. Crookes[5] und J. Elster und H. Geitel[6] fanden, daß auf Sidotblende, die von Emanation getroffen wird, zahlreiche helle

---

1) Phil. Mag. 5. 561—576; W. Crookes u. J. Dewar, Proc. Lond. R. Soc. 72. 69—71.

2) Münch. Ber. 33. 133.

3) Diss. Halle 1903.

4) C. r. 136. 223—226; 364—366; 1314—1316; Physik. Z. 4. 314—138; J. Phys. 2. 545—548.

5) Westminster Gazette, 20. III. 1903.

6) Physik. Z. 4. 439—440.

leuchtende Lichtpünktchen auftreten, die fortwährend ihren Ort wechseln und besonders unter dem Mikroskope gut beobachtet werden können. (Spinthariskop von Sir W. Crookes.) H. Becquerel[1] glaubt, daß es sich hier um Triboluminiscenz handele, die durch das Auftreffen von α-Strahlen und das damit verbundene Entstehen von Sprüngen und Rissen in den Kristallen erklärt werden könnte. Es wäre nicht undenkbar, daß ein Ion genügte, um den Effekt hervorzubringen, so daß man hier tatsächlich, wie W. Crookes sich ausdrückt, Ionen sichtbar gemacht hätte.

E. Rutherford[2] hat die Beweglichkeit der positiv geladenen Emanationsträger gemessen, er findet sie etwa gleich der Beweglichkeit von Gasionen. Seiner Meinung nach kann man 2 Hypothesen aufstellen:

1. die radioaktive Substanz, die die Emanation bildet, kondensiert sich auf den positiven Ionen, die im Gas durch die Strahlung des aktiven Körpers erzeugt werden, oder:
2. die Emanationsteilchen haben selbst die Fähigkeit, Elektronen auszusenden, so daß sie dadurch positive Ladung erhalten.

Wahrscheinlich sind die Emanationsteilchen mit der α-Strahlung identisch oder wenigstens nahe verwandt.

Auf der Wirkung einer Emanation scheinen auch die Erscheinungen zu beruhen, die als Radioaktivität des Wassers oder Ionisierung der Luft durch Wasser beschrieben sind[3]. Mischt man, etwa mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe, Wasser sehr energisch mit Luft, so erhält die so behandelte Luft eine stark erhöhte Leitf.; man kann in ihr Drähte und Fll. aktivieren, sie verhält sich genau so, als ob in ihr ein kleines Quantum radioaktiver Emanation vorhanden wäre. Thomson und Himstedt schrieben diese Erscheinung anfangs einer gewissen diss. Wirkung des Wassers zu, die eine Vermehrung der Luftionen zur Folge haben sollte. Spätere Untersuchungen haben dann gezeigt, daß der Effekt mit destilliertem Wasser ausbleibt und wohl einer im Leitungswasser vorhandenen gelösten Emanation zuzuschreiben ist. Besonders reich an Emanation zeigte sich das Wasser gewisser, aus großen Tiefen kommenden Mineralquellen; auch an Petroleumquellen ließ sich beträchtliche Radioaktivität nachweisen.

---

1) C. r. **137**. 629—634. 2) Phil. Mag. **5**. 95—117.

3) J. J. Thomson, Jahrb. **9**. 389; Nature **68**. 90—91, 67, 609; F. Himstedt, Physik. Z. **4** 482—483; Ber. naturf. Ges. Freiburg **14**. 181—189; Ann. Phys. **12**. 107—123; P. A. Adams, Phil. Mag. **6**. 563—569; H. S. Allan, Nature **68**. 343.

Daß bei inniger Mischung von Luft mit Wasser die Luft jedenfalls nicht wesentlich aktiver wird, zeigen auch die Beobachtungen von J. C. Mc. Lennan[1] über induzierte Radioaktivität am Fuße von Wasserfällen. Vf. hat am Fuße der Niagarafälle die Radioaktivität der Luft nach der von Elster und Geitel[2] angegebenen Methode untersucht. Er findet die Radioaktivität, wenn überhaupt ein Unterschied zu konstatieren ist, eher kleiner als größer im Vergleich zu Orten, die in einiger Entfernung von den Fällen liegen.

Induzierte Aktivität. — Setzt man irgend welche Körper der Einwirkung der Emanation aus, am besten als Kathode in einem starken elektrischen Felde, so werden sie induziert aktiv[3], d. h. sie erhalten die Eigenschaft, Becquerelstrahlen auszusenden. Diese Eigenschaft klingt allmählich ab. P. Curie und J. Danne[4] haben das Gesetz des Verschwindens der induzierten Aktivität untersucht. Gemessen wurde die Aktivität durch die Leitf., die der aktivierte Körper in einem abgeschlossenen Luftquantum hervorrief. Die Abnahme erfolgte nach einem logarithmischen Gesetz so, daß die Aktivität in 28 Minuten auf die Hälfte ihres Wertes gesunken war. Die Abnahme der induzierten Aktivität erfolgt also sehr viel schneller als die der Emanation. Die Abklingungskonstante ändert sich nicht, wenn man den aktivierten Körper auf —180° abkühlt oder auf 450° erhitzt, sie kann deshalb gut als Definition der betr. radioaktiven Substanz dienen, da sie für Th z. B. einen ganz anderen Wert besitzt, wie für Ra. Dazu kommt noch, daß die Abklingungskonst. im allgemeinen unabhängig ist vom Material, das aktiviert worden ist. Nur einige wenige Substanzen, z. B. Zelluloid, Kautschuk, scheinen sich etwas stärker aktivieren zu lassen und halten die Aktivität länger fest. Man kann vermuten, daß diese Körper die Emanation okkludieren; ähnlich scheint sich nach Untersuchungen von F. v. Lerch[5] auch Pd zu verhalten. Dieser konnte auch durch eine Anzahl von elektrochemischen Versuchen nachweisen, daß die Emanation und die induzierte Radioaktivität notwendigerweise etwas Materielles sein müßten. So kann man z. B. ein aktiviertes Metall durch Behandeln mit geeigneten Lsg-mitteln fast völlig unaktiv machen. Dafür ist dann die Lösung aktiv geworden; aus dieser kann man durch

1) Physik. Z. 4. 295—298; Phys. Rev. 16. 238—243; Phil. Mag. 5. 419—428.

2) Jahrb. 8. 362.

3) Ib. 9. 404.

4) Physik. Z. 4. 314—318; C. r. 136. 364—366.

5) Ann. Phys. 12. 745—766.

elektrolytische Absch. die Aktivität größtenteils wieder auf eine Kathode übertragen. In eine aktive Lsg. getauchte Bleche von Cu, Sn, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn, Mg, Al wurden aktiv, Pt, Pd, Ag blieben inaktiv. Diese Tatsachen im Verein mit früheren Beobachtungen, z. B. denen von Elster und Geitel[1], daß man die induzierte Aktivität von einem Drahte abwischen kann, und mit den beobachteten Diffussionserscheinungen machen es wahrscheinlicher, daß die Emanation nach Rutherford als ein Gas aufzufassen ist, als daß sie nach Curie als ein „Zustand“ des umgebenden Gases aufzufassen wäre.

Eine Reihe von Beobachtern beschäftigt sich mit der Untersuchung der Radioaktivität der gewöhnlichen Substanzen[2]. Es fand sich, daß die Leitf. der Luft, gemessen in Gefäßen mit Wänden aus verschiedenem Material von der Art dieses Materials abhängig war. Man konnte diese Wirkung erklären als verursacht durch eine noch unbekannte Strahlung etwa der Erdoberfläche, die in den versch. Materialien versch. stark absorbiert würde, oder durch eine Radioaktivität des Materials selbst. Damit hängen vielleicht auch die Beobachtungen von Mc. Lennan und Burton zusammen, daß Metallzylinder im Innern von Hohlzylindern desselben Materials eine negative Ladung bis zum Betrage von einigen $^1/_{10}$ Volt annehmen sollen. Nimmt man versch. Metalle, so erhält man eine Spannungsreihe, die mit der Voltaschen ziemlich übereinstimmt. Dabei muß bemerkt werden, daß die beobachteten Effekte sehr gering sind und daß wohl die allerfeinsten Meßmethoden nötig sein werden, um Klarheit in diese Erscheinungen hineinzubringen.

C. Runge und J. Precht[3] haben das schon von Giesel[4] beobachtete Bunsenflammenspektrum des Ra genau untersucht. Da die Ba-Linien nur schwach sichtbar waren, so vermuten Vff., daß alle Linien, die sie gesehen haben, dem $RaBr_2$ angehören. Dieselben Vff. haben auch das Funkenspektrum genau durchgemessen[5], sie finden im allgemeinen Übereinstimmung mit früheren Beobachtern, besonders Demarçay[5]. Die Abweichungen glauben sie einmal den

1) Jahrb. **8**. 362

2) J. C. Mc. Lennan u. E. F. Burton, Phil. Mag. **6**. 343—350; Physik. Z. **4**. 553—556; E. Rutherford u. H. L. Cooke, Phil. Mag. **6**. 403—411; Phys. Rev. **16**. 183; Science **17**. 182—183; Nature **67**. 511—512; J. J. Thomson. Nature **67**. 391; A. Voller, Physik. Z. **4**. 666—667; H. E. Armstrong, Nature **67**. 414; Lord Blythswood u. H. S. Allan, Phil. Mag. **6**. 701—707; R. J. Strutt. Phil. Mag. **5**. 680—685; Nature **67**. 369—370, 439.

3) Ann. Phys. **10**. 655—657; **12**. 407—412.

4) Jahrb. **9**. 400.

5) C. r. **127**. 1218, 1898; **129**. 716, 1899; **131**. 258. 1900.

bei früheren Untersuchungen noch in beträchtlicher Menge vorhandenen Verunreinigungen, teils dem Umstande zuschreiben zu müssen, daß Demarçay das Chlorid, Vff. das Bromid untersucht haben. Von allen starken Ra-Linien läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß sie nicht unter den von Rowland gemessenen Sonnenlinien zu finden sind. Des weiteren finden sie, daß die kräftigsten Linien sich zu drei Paaren zusammenfassen lassen, die gewissen Paaren im Spektrum von Mg, Ca, Sr, Ba entsprechen. Die Schwingungszahlen dieser Linien sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl pro 1 cm Weglänge im Vakuum	Diff.
5813,85	17195,62	4857,17
4533,327	22052,79	
4682,359	21350,90	4857,02
3814,578	26207,92	
4416,489	22534,15	4857,34
3649,748	27391,49	

Man sieht, daß die drei Schwingungsdifferenzen übereinstimmen. Ähnliche Differenzen ergeben sich bei Mg, Ca, Sr, Ba. Trägt man die Logarithmen von Atomgewicht und Abstand als Koordinaten auf, so liegen die einer Gruppe chemisch verwandter Elemente entsprechenden Punkte auf einer geraden Linie. Auch die Mg, Ca, Sr, Ba entsprechenden Punkte liegen genau auf einer geraden Linie, trägt man nun hier noch das Ra ein[1] mit dem Abstand 4857 Schwingungen, so ergibt sich das Atomgewicht 257,8. Vff. halten den so gewonnenen Wert für richtiger als den von Mme. Curie[2] direkt gefundenen 225, den sie wegen der unvermeidlichen Beimengungen von Ba für zu niedrig halten. Eine ähnliche Methode wie Runge und Precht benutzt W. Marshall Watts[3], um das Atomgewicht zu berechnen; unter Zugrundelegung der von ihm gewählten Ra-Linien berechnet sich das Atomgewicht zu 225 in Übereinstimmung mit der Curieschen Zahl. Doch weist Runge[4] nach, daß man nach dieser Wattsschen Methode für das Atomgewicht jede beliebige Zahl berechnen könne, wenn man sich geeignete Linien auswähle. Von den speziell von Watts benutzten Linien weist er nach, daß sie nicht den zum Vergleich herangezogenen Linien der anderen Elemente äquivalent sind, da sie sich im Magnetfeld ganz anders verhalten. Das von Vf. und Precht angewandte

1) Physik. Z. 4. 285—287; Phil. Mag. 5. 476—481.
2) Thèses, Paris, Gauthiers Villars, 1903. 38—43.
3) Phil. Mag. 6. 64—66. 4) Ib. 6. 698—701.

Verfahren beruhe dagegen auf den Eigenschaften von Linienpaaren, die wirklich als äquivalent erkannt seien. Demgegenüber hält Mme. Curie[1] daran fest, daß ihre Atomgewichtsbestimmung Fehler von der Größenordnung der Differenz zwischen ihrem Wert und dem von Runge und Precht berechneten ausschließe. Mit dem Werte von Runge und Precht wurde das Ra übrigens auch weniger gut in das periodische System hineinpassen.

W. Huggins[2] hat gefunden, daß das Spektrum des Eigenleuchtens von Ra-Präparaten in Luft nur die Stickstofflinien erkennen läßt.

Wirkungen der Becquerelstrahlen. — A. Becker[3] hat nachgewiesen, daß unter dem Einfluß von Becquerelstrahlen Paraffin, Schellack und Glimmer leitend werden. Die Leitf. wurde konstatiert durch Beobachtung der Abnahme der Ladung eines Kondensators, der das betr. Medium als Dielektrikum enthielt. Die Leitf. hört nicht sofort nach der Bestrahlung auf, sondern nimmt erst allmählich ab. H. Becquerel[4] hat gefunden, daß die Zeitkurven der Leitf.-abnahme nach der Einwirkung Hyperbeln sind, wie auch für die Wiedervereinigung von Gasionen Hyperbelform der Zeitfunktion theoretisch wie experimentell festgestellt ist.

F. Wallstabe[5] hat eine Änderung der Leitf. von Wasser bei der Ativierung nicht nachweisen können, ebensowenig bei anderen Fll., die nach Curie[6] bei Bestrahlung eine Zunahme der Leitf. zeigen.

G. Bohn[7] hat Larven versch. Insekten den Ra-strahlen ausgesetzt und eine Verlangsamung des Wachstums konstatiert.

J. Danysz[8] hat die Wirkung von Becquerelstrahlen auf die Haut von Kaninchen und Meerschweinchen untersucht. Die Wirkung erstreckt sich nur auf die Haut; das Bindegewebe und die Muskulatur bleiben unversehrt, selbst nach sehr langer Exposition. Dagegen ist die Wirkung bei Bestrahlung der Nervenzentren sehr auffällig und ruft den Tod unter Lähmungserscheinungen hervor. Gewisse Bakterien entwickeln sich nicht in Luft, die Ra-Emanation enthält.

A. Exner[9] berichtet über die Behandlung von Sarkomen und Carcinomen mit Ra. Durch Diskussion der Ergebnisse in 9 Fällen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die chirurgische Behandlung, wo sie möglich ist, der Ra-therapie durchaus vorzuziehen sei.

1) Physik. Z. **4**. 456—457.
2) Proc. Roy. Soc. **72**. 196—199.
3) Ann. Phys. **12**. 124—143.
4) C. r. **136**. 1173—1176.
5) Diss. Halle.
6) Jahrb. **9**. 398.
7) C. r. **136**. 1012—1013.
8) Ib. **136**. 461—464.
9) Wien. Anz. 265—266.

Andere radioaktive Substanzen. — Polonium. Unter dem Namen Polonium scheint man zwei versch. Substanzen zusammenzufassen. Das von F. Giesel[1] als Polonium bezeichnete Präparat unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wesentlich von dem Curieschen[2] Polonium. Giesel hat beobachtet, daß Pt und andere Metalle, besonders Bi, in Berührung mit Ra-Lsgg. die Eigenschaften des Poloniums annehmen, weshalb er geneigt ist, das Polonium überhaupt als eine Art radioaktiven Pt aufzufassen. Mme. Curie hält dagegen Polonium für ein neues Element, doch ist es ihr bisher noch nicht gelungen, dasselbe in annähernd gleicher Reinheit wie Ra herzustellen. Sie hält den von Marckwald[3] aus Bi-Rückständen von Uranpecherz abgeschiedenen radioaktiven Körper für identisch mit Polonium, während Marckwald[4] selbst ihn als neues Element, das er vorläufig mit dem Namen Radiotellur belegt, betrachtet wissen will. Alle diese mit Polonium verwandten Präparate senden eine Strahlung aus, die äußerst leicht absorbierbar ist, und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Ra-Verbb.

K. A. Hofmann und V. Wölfl[5] haben ihre Untersuchungen über das radioaktive Blei fortgesetzt[6]. Sie finden, daß sich aus Uranverbindungen ein analytisch dem Pb nahestehender, aber von diesem trennbarer Körper abscheiden läßt, der sehr stark aktiv ist, und α- und β-Aktivität hervorzurufen vermag. Unter α-Aktivität verstehen Vff. die Fähigkeit, die Luft zu ionisieren, unter β-Aktivität die Fähigkeit, durch schwarzes Papier hindurch die photographische Platte zu schwärzen; die Definition ist also nicht etwa dieselbe wie die der α- und β-Strahlen[7].

A. Korn und E. Strauß[8] haben die Strahlungen des radioaktiven Bleies untersucht. Sie unterscheiden beim radioaktiven Blei zwischen zwei Vorgängen: 1. einer Art Emanation, 2. einer Strahlung. Durch gewisse chemische Prozesse kann man die Emanation oder die Strahlung schwächen. Bei solchen geschwächten Präparaten bewirkt eine Bestrahlung mit Kathodenstrahlen keine Vergrößerung der Emanationsfähigkeit, wohl aber eine Verstärkung der Strahlung. Nichtaktive Pb-Verbb. werden auch durch sehr lange Bestrahlung nicht radioaktiv.

1) Chem. Ber. **36**. 2368—2370.
2) Physik. Z. **4**. 234—235; Thèses Paris Gauthier-Villars **1903**. 29—33.
3) Jahrb. **9**. 400.
4) Chem. Ber. **36**. 2662—2667.
5) Chem. Ber. **36**. 1040—1047.
6) Jahrb. **9**. 401.
7) Vgl. S. 520ff.
8) Ann. Phys. **11**. 397—404, 421—441; C. r. **136**. 1312—1313.

K. A. Hofmann und F. Zerban[1] haben Untersuchungen über die Radioaktivität des Thorium angestellt. Reines Thorium ist danach nicht aktiv. Thorerde, die aus Bröggerit, Cleveit, Euxenit, Samarskit gewonnen wurde, sowie mit Uran künstlich aktivierte, zeigten deutliche Radioaktivität, die aber sehr bald verschwand. Dagegen blieben aus Pechblende abgeschiedene Präparate dauernd stark aktiv. Nach F. Zerban[2] sind die aus Mineralien abgeschiedenen Thorpräparate nur dann aktiv, wenn die Mineralien auch Uran enthalten.

F. Giesel[3] berichtet weiter über den von ihm Emanationskörper[4] genannten radioaktiven Stoff. Rutherford hatte Thorium als primär aktiven Körper angenommen, Giesel glaubt, daß es seine Aktivität dem in geringer Konz. vorhandenen Emanationskörper verdanke. Dessen Absch. ist identisch mit der Absch. der Edelerden aus Uranpecherz. Nähert man einen negativ geladenen Sidotblendeschirm einem Gefäß, das den Emanationskörper enthält, so sieht man auf dem Schirm ein Bild der Gefäßöffnung. Dies beweist, daß die Emanation aus positiv geladenen Teilchen besteht. Ihre elektrische Ablenkung läßt sich leicht zeigen, dagegen hat eine magnetische Ablenkung bisher nicht konstatiert werden können. Giesel nennt die im elektrischen Felde entstehenden Strahlen E-Strahlen.

E. v. Schweidler[5] hat nachgewiesen, daß eine Radioaktivität des Retens, die von C. Arnold[6] behauptet wurde, nicht existiert.

E. Rutherford und F. Soddy[7] haben ihre Untersuchungen der Radioaktivität[8] auch auf Uran und Thor ausgedehnt. Sie finden auch hier, daß man aus den aktiven Präparaten aktivere Substanzen abscheiden kann, die aber allmählich wieder zur normalen Aktivität abfallen, während der zeitweise schwächer aktive Rückstand ebenfalls die ursprüngliche Aktivität wieder gewinnt. Für den Zusammenhang der einzelnen radioaktiven Substanzen geben sie folgende Tabelle an (S. 531 oben).

Eine ganz neue wunderbare Eigenschaft des Ra haben P. Curie und A. Laborde[9] beobachtet. Sie fanden, daß Ra-Präparate die Eigenschaft haben, stets höhere Temp. zu besitzen als die Umgebung. Der Temp-überschuß wurde zu etwa 1,5° gefunden. Mit Hilfe einer

1) Chem. Ber. **36**. 3093—3096.
2) Ib. **36**. 3911—3912.
3) Ib. **36**. 342—347.
4) Jahrb. **9**. 402.
5) Physik. Z. **4**. 521—522.
6) Wied. Ann. **61**. 324 (1897).
7) Phil. Mag. **5**. 441—445, 445—457, 576—591.
8) Jahrb. **9**. 405.
9) C. r. **136**. 673—675; Soc. franç. de phys. Nr. 200, 2; Journ. de phys. **2**. 545—548; Vortrag vor der Roy. Inst. London, 16. Juni.

Uran	Thorium	Radium
↓	↓	↓
Uran X	Th X	Radiumemanation
↓	↓	↓
Endprodukt	Thoriumemanation	Emanation X I
	↓	↓
	Emanation X I	Emanation X II
	↓	↓
	Emanation X II	Emanation X III
	↓	↓
	Endprodukt	Emanation X IV
		↓
		Endprodukt (Helium?).

sehr genauen Methode haben Vff. die Erscheinung weiter untersucht. In einem teilweise mit fl. Wasserstoff gefüllten Dewarschen Gefäß, das gegen Wärmeabgabe durch ein Bad von Wasserstoff geschützt war, befand sich ein Ra-Präparat. Durch dessen Wärmeabgabe verdampfte der Wasserstoff und aus dem entw. Vol. gasförmigen Wasserstoffs konnte berechnet werden (0,7 g $RaCl_2$ gaben in 1 Min. 73 ccm H_2), daß 1 g reines Ra pro Stunde etwa 100 cal. entwickelt. Zu derselben Zahl gelangten C. Runge und J. Precht[1]. Diese ungeheuer große Wärmemenge (1 g-Atom Ra entw. pro Stunde etwa die Verbrennungswärme von 1 g-Atom Wasserstoff) kann scheinbar beliebig lange abgegeben werden. Die Tatsache, daß man es hier mit Wärmeentw. zu tun hat, die die gewöhnlichen Rk-wärmen sehr weit übertrifft, hat zu der Anschauung geführt, daß die Rk., die hier vorgeht, von ganz anderer Art sein müsse, als die gewöhnlichen chemischen Rkk. Schon E. Rutherford[2] und J. Stark[3] hatten die Vermutung ausgesprochen, daß bei den radioaktiven Substanzen eine Rk. innerhalb des Atoms denkbar sei. Man mag sich dieser Hypothese von der Verwandelbarkeit der Elemente gegenüber noch so skeptisch verhalten, jedenfalls kann man nicht bezweifeln, daß sie von ihrer Unwahrscheinlichkeit etwas verloren hat durch die Versuche von W. Ramsay und F. Soddy[4]. Vff. brachten in eine bis zum äußersten evakuierte Glasröhre frisch entw. Ra-Emanation und entfernten die fremden Gase mit Hilfe sehr exakter Methoden. Die zurückbleibende Emanation widerstand den heftigsten chemischen Einwirkungen; so blieb sowohl Durchfunken in einer Mischung mit O_2 als auch längeres Glühen mit Mg und CaO völlig wirkungslos. Das Spektrum der Emanation zeigte außer einigen Ra-Linien gewisse

1) Ber. Berl. Akad. 783—786. 2) Jahrb. 9. 406.
3) Elektrizität in Gasen 32—35.
4) Physik. Z. 4. 651—653; Nature 68. 354—355; Proc. Roy. Soc. 72. 204—207.

charakteristische Emanationslinien. Im Laufe von einigen Tagen nahmen diese an Intensität ab, dafür erschienen dann einige Heliumlinien, die als solche exakt festgelegt werden konnten. Wiederholungen des Versuches gaben stets dasselbe Resultat. Will man nun nicht annehmen, daß das Helium durch die vielen zur Darstellung des reinsten Ra nötigen chemischen Prozesse am Ra haftend aus der Pechblende mitgeschleppt ist, was Vff. für sehr unwahrscheinlich halten, so bleibt kein anderer Ausweg als anzunehmen, daß die Ra-Emanation sich im Laufe von einigen Tagen in Helium verwandelt hat, bezw. daß das Ra als eine Heliumverb. angesehen werden muß. Die Tatsache ist viel besprochen und auch mehrfach bestätigt worden[1].

Filippo Re[2] erklärt die Radioaktivität auf folgende, etwas phantasiereiche Weise: Die Radioaktivität bestätigt die Annahme, daß die Atome nicht als kontinuierliche Materie anzusehen sind, sondern aus kleinsten Partikelchen, wahrscheinlich desselben Urelementes bestehen. Diese Partikelchen sind einst frei gewesen und haben äußerst dünne Nebel gebildet. Später haben sie sich um Kondensationszentren verdichtet und so unendlich kleine Sonnen gebildet, die durch einen Kontraktionsvorgang feste und definitive Formen angenommen haben; das sind die Atome der Elemente, die man also als ausgelöschte Sonnen betrachten kann. Die größten dieser Sonnen sind noch nicht vollkommen ausgelöscht, und das sind die radioaktiven Elemente. Mit dieser Hypothese, die nicht weniger Wahrscheinlichkeit hat, als die Theorie der Entstehung der Welten, wäre ohne weiteres die Antwort gegeben auf die Fragen: Warum sind nur Stoffe von großem Atomgewicht radioaktiv? Warum geben sie Energie ab? Die erste Frage beantwortet sich von selbst, die Antwort der anderen lautet: weil sie sich noch im Stadium der Kontraktion befinden. Die Strahlen verhalten sich in mancher Beziehung wie Sonnenstrahlen, z. B. in bezug auf Licht, Wärme, chemische Energie und Entladung elektrisierter Körper. Daß sie den Sonnenstrahlen gegenüber Empfindlichkeit gegen Magnetismus voraus haben, mag daran liegen, daß die radioaktiven Stoffe selber von dem magnetischen Feld umgeben sind, während die Sonne weit entfernt von der Quelle des Magnetismus ist. Aber, wie die Sonne auf der Erde magnetische Erscheinungen hervorbringt, so ist vorauszusehen, daß auch die Ra-Strahlen Einfluß auf den magnetischen

1) E. Rutherford, Nature **68**. 366—367; J. Stark, Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome, Braunschweig 1903. Vieweg & Sohn.

2) C. r. **136**. 1393—1395.

Zustand der bestrahlten Körper haben. Künstliche Kälte wirkt ebensowenig auf die radioaktiven Stoffe, wie die Kälte des umgebenden Weltraumes auf die Sonne. Die großen Energiemengen, die das Ra ausstrahlt, sind nicht verwunderlich. Die Bildung der Atome ist mit einer so kolossalen Energieentw. verbunden, daß wir bisher nicht imstande gewesen sind, sie rückgängig zu machen; und zwar mit erheblich größeren Energieentww., als Gravitation, mol. oder atomistische Kräfte sie hervorzubringen vermögen. Die Atome der radioaktiven Stoffe sind noch im Entstehen und entw. deshalb noch jetzt diese äußerst großen Energiemengen.

Von den vielen im Laufe des Jahres erschienenen zusammenfassenden Abhandlungen über Radioaktivität und verwandte Erscheinungen seien nur folgende genannt:

Mme. S. Curie, Thèses Paris, Gauthiers-Villars 1903.

P. Curie, Recherches récentes sur la radioactivité Journ. de Chim. phys. 1. 409—449. Daselbst auch sehr vollständige Literaturangabe.

H. Becquerel, Recherches sur une propriété nouvelle de la matière. Paris, Firmin Didot & Cie. 1903

F. Soddy, Electrician 7—10 u. Forts.

W. J. Hammer, Trans. Amer. Inst. El. Eng. 50. 541—611.

G. Mie, Ionen und Elektronen, Sammlung elektrotechnischer Vorträge. Stuttgart, F. Enke.

J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases. London, C. J. Clay, University Press Cambridge.

H. Kayser, Elektronentheorie (Rede). Bonn, Röhrscheid u. Ebbecke.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Stromerzeugung.

Galvanische Elemente.

Eine lesenswerte historische Übersicht über „konstante Elemente“ hat O. Hildebrandt (Centr. Akk. **4**. 249, 265) gebracht.

M. Mugdan (Chem. Z. **3**. 394, 427) besprach in einem Vortrage „Über galvanische Elemente“ den Gegenstand in allgemein verständlicher Weise mit Hervorhebung des energetischen Gesichtspunktes, unter besonderer Berücksichtigung des Brennstoffelementes. Eine Lsg. des letzteren Problems ist von einem bei höherer Temp. arbeitenden Element zu erwarten, in welchem sich primär Vorgänge abspielen, welche durch Einführen von gasförmigem Brennstoff und Luft andauernd wieder rückgängig gemacht werden (vgl. darüber J. **9**. 412). Ein solches denkbares, wenn auch der technischen Schwierigkeiten wegen nicht realisierbares Element wäre z. B.: eine passive Eisenelektrode in natriumferrathaltigem geschmolzenen NaOH und durch ein Diaphragma getrennt geschmolzenes Na_2CO_3, in welches eine Pb-Anode taucht. Bei der Betätigung würde sich Ferrit und PbO bilden, welche durch Einblasen von Luft resp. Brennstoff wieder in Ferrat und Pb rückverwandelt würden. Im übrigen wird darauf hingewiesen, daß in den gegenwärtigen großen Zentralen von den Gestehungskosten der Elektrizität nur ein sehr geringer Bruchteil (ca. 15 %) auf die Kohle fallen, während der Rest in Verzinsung, Amortisation u. dgl. aufgeht, daß es sich also beim Brennstoffelement der Zukunft weniger darum handeln wird, daß die Kohle besser ausgenützt wird, als daß die ganze Anlage besser ausgenützt wird, als das bei unseren Dampfdynamos und Explosionsmaschinenaggregaten zurzeit möglich ist.

Von den Neuerungen des Jahres gilt das für die letzten Jahre Gesagte. Einen merklichen Fortschritt hat auch das Jahr 1903 nicht gebracht.

Brennstoffelemente. Das gemeinsame Charakteristikum auch der diesjährigen Erfindungen ist, daß sie wohl zweifellos sämtlich am Schreibtisch entstanden sind. Immerhin ist einiges nicht uninteressant.

Das „nasse Gaselement“, welches der Union-El.-Ges. (D.R.P. Nr. 142227, 1902) geschützt ist, enthält an der negativen Elektrode Metallcarbide, insbesondere Acetylenkupfer, als positive eine unangreifbare Elektrode (plat. Pt) in Hämatin-Hämochromogenlsg. Das Acetylenkupfer soll bei Stromdurchgang zu CO_2, H_2O und CuO verbrennen und durch Zuleiten von C_2H_2 wieder regeneriert werden. Gleichzeitig wird an der Kathode das Hämatin zu Hämochromogen reduziert und letzteres durch Einblasen von Luft immer wieder zu Hämatin oxydiert. (?)

E. Rasch (D.R.P. Nr. 143423, 1900) denkt sich zwei biskuitgebrannte, an dem einen Ende geschlossene Hohlröhrchen bestehend aus ThO_2, MgO oder ZrO_2 vermengt mit katalysatorischen Zuschlägen wie $YO_2Fe_2O_3$, Cr_2O_3, Ce_2O_3, Pt, Ir, Os, in eine Flamme eintauchend. Die Röhrchen sind an stromzuführende Metallröhren angeschlossen, durch welche Luft bezw. brennbares Gas (Leuchtgas, Dowsongas usw.) den Röhrchen zugeführt wird. Die (leitenden) Flammengase denkt sich Erfinder als Elektrolyt, die Hohlröhren als Vermittler der Elektrodenvorgänge funktionierend, und zwar auf Grund folgender Beobachtung. Führt man in ein solches Hohlröhrchen Leuchtgas ein, so tritt eine energische Diffusion desselben durch die Rohrwandungen auf, sofern man dieselben durch irgend eine Wärmequelle glühend macht. Entfernt man die Vorwärmflamme, so glüht das Röhrchen fort, wobei das Leuchtgas in den äußeren Grenzschichten des Glühröhrchens durch den Luft-O oxydiert wird. Erfinder macht darauf aufmerksam, daß bei einer solchen H-O-Kette die Spannung mit steigender Temp. abnehmen und bei einer bestimmten Temp. sich umkehren würde (in welchem Falle also statt Verbrennung Diss. des H_2O in H und O eintreten und H und O nicht mehr zu- sondern abzuführen wären. D. Ref.) und daß bei höherer Temp. Ketten mit hohem Temp-koeffizient in solche übergehen, welche Wärme aus der Umgebung aufnehmen, da der chemische Vorgung dann nur mehr eine sekundäre Rolle spielt. (Helmholtz 1882.) — Abgesehen davon, daß die Polarisation an der Kontaktstelle Glühkörper/Metallzuführung die Hoffnung des Erfinders illusorisch macht, ist die Leitf. der Flamme viel zu gering (dieselbe berechnet sich aus den Beobachtungen von Arrhenius (Wied. Ann. **42**. 18) als zu ungefähr $3 \cdot 10^{-8}$ zwischen den Flächen des ccm), um irgend in Betracht kommende Ströme zu gestatten.

Nach dem D.R.P. Nr. 142470, 1902, von P. Ribbe liegt die gasübertragende Schicht (Platinschwarz) auf der einen Seite der porösen Leiterplatte, deren andere Seite mit dem (wässerigen) Elektrolyten

in Verbindung steht. Die Gase werden in der Richtung von der Überträgerschicht durch den Leiter zum Elektrolyten gepreßt. Dem Erfinder erscheint es nämlich wesentlich, daß der Überträger nicht feucht wird, da dadurch seine Absorptionsfähigkeit beeinträchtigt wird. Da somit eine Wechselwirkung zwischen Pt und Elektrolyt ausgeschlossen ist, so denkt sich der Erfinder jedenfalls durch das Pt-Schwarz eine Übertragung von O und H zum porösen Leiter befördert, wofür keinerlei Anhalt vorliegt. Übrigens dürfte Erfinder in Verlegenheit geraten, wenn er über die Polarität seiner Elektroden Auskunft geben sollte, da den Zeichnungen zufolge Brenngas und Luft vermischt allen Elektroden gleichmäßig zugeführt werden!

I. H. Reid (Am. P. 736016/017, 1902) läßt das alte Jaques-Element wieder aufleben: Kohle — geschmolzenes Alkali — Eisen, welchem letzteren Luft zugeblasen wird, nur daß hier durch die hohle poröse Kohlenelektrode brennbares Gas geblasen wird, während Jaques die Kohle selbst verbrennen wollte. Auch in der Art der Reklame ähnelt die Erfindung der Jaquesschen. Die besondere Anerkennung, welche diese Leistung in der Tagespresse jenseits und diesseits des Ozeans gefunden hat, dürfte der einzige Erfolg des Erfinders bleiben. Die Sache ist eben leider nicht so einfach.

Bei den Brennstoffelementen ist auch die nicht sehr Vertrauen erweckende Angabe von E. A. Byrness (Trans. Elektroch. Soc. **2**. 113, 1902) zu erwähnen, daß Graphit in geschmolzenem Alkali anodisch teils zu CO teils zu CO_2 verbrannt wird.

Von den zahlreichen Patenten, welche sich auf andere Elemente beziehen, seien die folgenden erwähnt:

G. A. Wedekind (D. R. P. Nr. 139964, 1902) stellt CuO-Elektroden für Lalandeelmente in der Weise her, daß Metallträger zunächst galvanostegisch mit Cu überzogen, darauf mit breiiger CuO-Masse bestrichen und bis zu deren Sinterung geglüht werden. Dabei soll sich das Oxyd fest mit der Cu-Unterlage verbinden.

Das Lalandeelement von L. Begeman (Am. Pat. Nr. 718076, 1902)[1] soll nach Erschöpfung durch Laden regeneriert werden, wobei aber das bekanntlich schwammig ausfallende Zn auf einer besonderen Drahtnetzkathode niedergeschlagen und danach mit dieser aus der Lsg. entfernt wird. Für die Entladung wird dann ein neuer massiver Zn-Zylinder eingesetzt.

---

1) Ref. nach Centr. Akk. von Dr. F. Peters. Nach diesem Blatt wurden auch andere, die Stromerzeugung betreffende Auslandspatente minder wichtigen Inhalts referiert.

Das Engl. Pat. Nr. 813, 1903, von H. Csányi und G. v. Bárczay beansprucht Kohle in HNO_3 von 40 bis 50° Bé, und durch ein Diaphragma von dieser getrennt, Zink in einer HNO_3, HgO, Alkohol und KCN enthaltenden Lsg. Da sich dieses merkwürdigen Elementes einige Blätter angenommen haben, so sei dasselbe hier erwähnt. F. Peters (Centr. Akk. 4. 225) konnte zwar bestätigen, daß der CNK-Alkoholzusatz die Leistung gegenüber den von diesen Zusätzen freien Hg-salzhaltigen Zellen erhöht, er konstantierte aber auch, daß ein Fortschritt gegenüber den sonst gebräuchlichen Zellen nicht vorliegt. — Die Anwendung von Hg-Salz an der Zn-Anode dürfte überhaupt elektrochemisch nicht zu rechtfertigen sein, da weder das Salz noch das met. Hg an der Stromlieferung teilnehmen kann, solange noch Zn vorhanden ist. Dagegen dürfte ziemlich sicher allmähliche Ausfällung des Hg unter Auflsg. des Zn stattfinden.

Eine große Reihe von Patenten von H. Halsey (Am. Pat. Nr. 713394/5, 719659—719661, Engl. Pat. Nr. 28806—28808, 1902) variiert dasselbe Thema; nämlich eine Art Rührvorrichtung für Elemente, an deren Elektroden festhaftende Niederschläge entstehen. Durch diese Vorrichtung sollen diese Niederschläge abgebürstet werden.

Das H. Bley geschützte „Doppelelement" (D. R. P. Nr. 138227, 1902) enthält einen Zn-Zylinder und ein in diesem konzentrisch angeordnetes Pb-Gefäß; ersterer ist mit $MgSO_4$, letzteres außen mit $CuSO_4$-Lsg. in Berührung. In das mit NH_4Cl gefüllte Pb-Gefäß taucht eine Braunstein-Kohle-Elektrode. Die EMK ist also = der des Daniell-Elementes + der eines Leclanché-Elements, dessen Zn durch Pb ersetzt ist; es dürfte daher, da PbO in NH_3 nicht lsl. ist, kaum funktionieren.

Saures $Na_2Cr_2O_7$ an der positiven Elektrode, Alkalilsg. an der Zn-Elektrode — beide Lsgg. durch (ein gleichzeitig säure- und alkalibeständiges?) Diaphragma getrennt — verwendet unter erheblicher Steigung der Steigerung der EMK H. S. Amwake (Am. Pat. Nr. 729833, 1900).

„Über Braunsteinbriketts und Braunsteinzylinder" gibt J. Zellner (Centr. Akk. 4. 165, 189) an, daß dieselben nicht bei hoher Temp. hergestellt werden sollten, da die Braunstein-Kohlebriketts dann infolge Reduktion des MnO_2 an Wirksamkeit verlieren. Die Angabe, daß gebrauchte Briketts sich an der Luft regenerieren, bestätigt sich nach des Vf. Versuchen nicht. Sogar reines aus $MnCO_3$ durch Glühen im H-Strome erhaltenes MnO oxydiert sich in feuchter Luft nur sehr langsam.

Nach Fitzgerald (Eng. Min. J. 75. 484, 1903) wird für Trockenelemente bereits vielfach statt der amorphen Kohle die besser leitende und widerstandsfähigere Graphitkohle verwandt.

Dr. C. Düsing (D. R. P. Nr. 139731, 1902) schlägt als Anode statt des Zn sog. Hartzink, d. i. eine FeZn-Legierung von 4—15% Fe vor, welche beim Verzinken von Fe in großen Mengen abfällt.

Was die Verwendung anderer Elektrodenmaterialien betrifft, so sei zunächst erwähnt, daß C. F. Burgess und C. Hambuechen (Electroch. Ind. I. 167) die Al-Potentiale in verschiedenen Elektrolyten untersuchten und dieselben (wie es bei der starken Angreifbarkeit nicht anders zu erwarten war) sehr schwankend und undefiniert fanden. NH_4Fl gab gegen die Calomelelektrode ca. 1 Volt. Ein Leclanché-Element mit NH_4Fl statt NH_4Cl und Al statt Zn gab ca. 2 Volt. Nähere Angaben fehlen.

E. Conrad (Am. Pat. Nr. 719752, 1900) macht den sonderbaren Vorschlag, Pyrit (FeS_2) als Kathode gegenüber Zn als Anode in Alkali (und auch in Schwefelsäure!) zu verwenden, wobei H_2S und Zinkat entstehen sollen.

Rosset (Franz. Pat. Nr. 319532, 1902, Ecl. el. Spl. CLXXXIV.) will Mn- resp. Pb-Tetrachlorid oder Fluorid in Salzsäure an einer Kohlekathode und Zn als Anode verwenden.

Derselbe Autor macht Ind. él. **12**. 283 Angaben über seine Chlorkette (Jahrb. **9**. 431). Die Kette enthält als positive Elektrode ein platiniertes Pt-Blech, umgeben von unter Chlordruck stehendem Chlorhydrat. Da an dieser Elektrode das Cl seinen Druck während der Entladung beibehält (Chlorhydrat ist ja Bodenkörper), so soll die EMK ganz konst. bleiben. Obwohl von einer Gegenelektrode überhaupt nicht gesprochen wird, wird angegeben, daß ein Laboratoriumsapp. 120 Amp.-Std. pro Liter, 100—150 W.-Std. pro Kilogramm gab. Die Zukunft gehört — so will es der Vf. — den Zellen mit Zirkulation, speziell den Gasketten. Die Gase sollen elektrochemisch an Wasserfällen erzeugt und vom Automobilisten unterwegs aufgenommen werden. — Wiewohl das über den Vortrag vorliegende Ref. sehr unklar gehalten ist, dürften die Angaben und Ausführungen des Vf. kaum geeignet sein, Vertrauen zu erwecken.

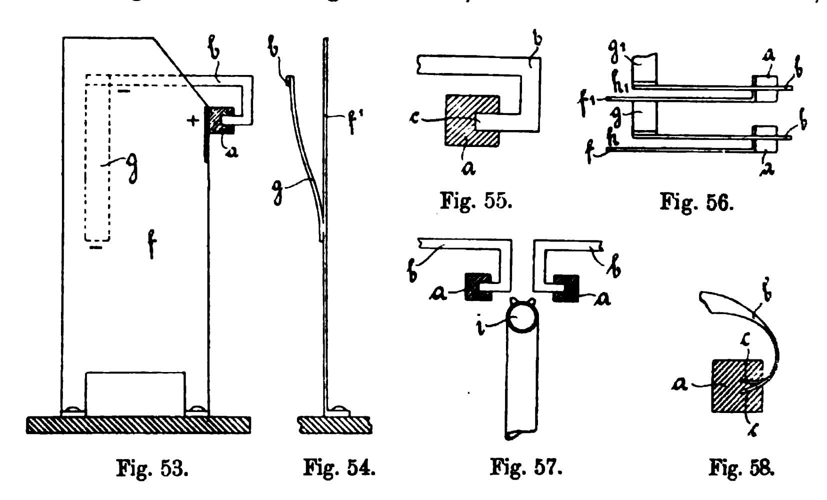
Thermoelemente.

B. J. Halls Thermosäule (Engl. Pat. Nr. 418, 1902) ist derart in einen Ofen eingebaut, daß die Luft, bevor sie in den Feuerraum einströmt, an den kalten Lötstellen entlang streichen muß und diese kühlt, während die abziehenden heißen Gase die anderen Lötstellen erhitzen.

Nach dem etwas unklaren D. R. P. Nr. 139926, 1902, von Dr. G. P. Drossbach werden Legierungen von Metallen (1—30%)

der Ce- und Zr-Gruppe mit Cu, Ag oder Fe als Elektroden für Thermoelemente empfohlen, und zwar sollen die Elemente der Zr-Gruppe für die eine, die der Ce-Gruppe für die andere Elektrode dienen. Thoriumbronze, welche besonders geeignet sein soll, soll nach berühmtem Muster eine kleine Menge Ce enthalten.

A. Heil verwendet nach D. R. P. Nr. 139631, 1902, Sb-Zn-Legierungen mit ca. 7 % Fe oder Co (während Ni die Leistung herabdrückt) statt der in den Gülcherschen verwandten Sb-Zn-Legierung. Der Wirkungsgrad wird dadurch um 25 %, die Festigkeit um das Fünffache und der Sm. P. um ungefähr „20 %" (!) erhöht. Fig. 53 bis 58 zeigt die Anordnung der Säule, wie sie im D. R. P. Nr 140833,


Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55. Fig. 56. Fig. 57. Fig. 58.

1901, beschrieben ist. *a* und *b* sind die beiden Elektroden, deren Kontaktstelle von der direkt geheitzten vertikalen Stelle aus erhitzt wird. *f* ist eine Kühlplatte, welche die Wärme von der anderen Lötstelle abführt. Nach D. R. P. Nr. 14834, 1902 ist zwischen *a* und *b* noch ein kurzer elastischer silberplattierter Cu-Streifen eingeschaltet, der direkt erhitzt wird und die Wärme den beiden Legierungen zuleitet. Dadurch soll eine größere Dauerhaftigkeit, speziell auch gegen mechanische Beanspruchung und höhere Wärmeausnutzung erzielt werden.

In einer Abhandlung: „Beobachtungen über thermoelektrische Ströme und Mitteilungen über ein neues Thermoelement" macht derselbe Erf. nähere Angaben über sein Element (Z. Elektroch. **9**. 91). Danach hat von allen Sb-Zn-Legierungen die der Verbindung Sb-Zn entsprechende die höchste EMK gegen konstantan (Cu 60 % Ni 40 %), nämlich 0,13 Volt für ein Temp-Intervall von ca 460°. Diese Legierung ist aber kaum fester als Hutzucker. Ein

Zusatz von 3 % Fe beeinflußt die EMK nur wenig und vermindert den Wid. Das Leitvermögen der NiCu-Legierung beträgt (Ag = 100) etwa 3,9, das der Legierung Sb 40, Zn 21,6, Fe 1,2 nur 0,4. Während bei einer Untersuchung in der elektrotechnischen Untersuchungsanstalt des physikalischen Vereins in Frankfurt eine Gülchersche Säule nur um 25 W.-Std. pro cbm Gas gab, ergab die Heilsche Säule 70 W.-Std. mit der gleichen Menge Gas; in ersterer wurden 0,432 %, in letzterer 1,23 % der Verbrennungswärme des Gases als elektrische Energie im äußeren Stromkreise erhalten. Während eine kleine 1 HPS-Dampfmaschine mit Dynamo 83,2 Cal. pro W.-Std. erfordert, braucht die Heilsche Säule nur 70,2 Cal. Über die Haltbarkeit der Säule liegen keine Angaben vor.

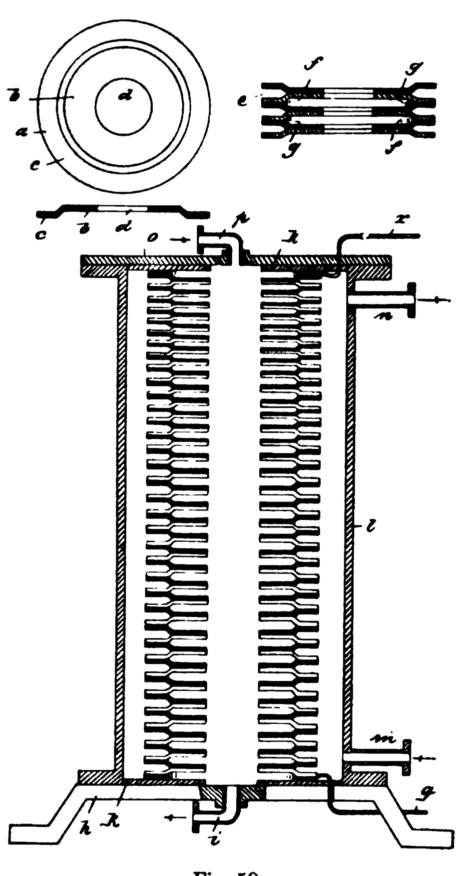


Fig. 59.

Die Thermosäule von A. Kreidler (D. R. P. Nr. 142829, 1901) zeigt Fig. 59. Die tellerförmigen Elektroden sind übereinander geschichtet in der Weise, daß die Elektrodenteller der einen Art umgekehrt wie die der anderen Art gelegt sind. Die Teller sind fest miteinander verlötet, wie aus der Figur ersichtlich. Sie haben in der Mitte ein weites Loch, so daß eine geschlossene Röhre entsteht. Außen umgibt den Aufbau ein dichter Mantel *l*. Indem durch die Röhre heiße Gase resp. Fll. von oben nach unten, durch den äußeren Mantel Kühlwasser von unten nach oben fließt, kommt die Säule (welche geringen inneren Wid., aber großen Wärmeverlust durch Leitung aufweisen dürfte) zur Wirkung.

Auf Elemente bezügliche Patente.

Deutschland.

139020 Meyer u. Lwowsky.	139631 Heil.
139661 Wünsche.	139731 Düsing.

139926 Droßbach.
139964 Wedekind.
140833/4 Heil.
142226 Rupprecht u. Kuch.
142227 Union El.-Ges.
142470 Ribbe.
142829 Kreidler.
143423 Rasch.
144396 Säcker.
146306 Folkmar.
147358 Suse.
147459 He m.

Großbritannien.

4274, 1902 Lake.
5018, 1902 Mackenzie.
13749, 1902 Graham, Bouton, Amwake.
7478, 1902 Delaphon.
28806, 1902 Halsey El.-Gen. Co. Ltd.
10528, 1902 Cook.
28808, 1902 Halsey El.-Gen. Co.
4208, 1903 Heys.
4039, 1903 Goddard.
4369, 1903 Cottrell.
9529, 1902 Edwards.
28805, Halsey El.-Gen. Co. Ltd.
27720, 1902 Wilson.
28807, 1902 Halsey El.-Gen. Co. Ltd.
5081, 1903 Jakobson.
8964, 1903 Yai.
813, 1903 Csányi u. Bárczay.
4234, 1903 Piqueur.
16706, 1902 Strickland.
23858, 1902 Johnson.
14021, 1903 Brandt.
27373/4, 1902 Pearson u. Fiedler.
28820, 1902 Mann u. Goebel.
15600, 1903 Gladstone.

Vereinigte Staaten von Amerika.

714590 Lockwood u. Banks.
715265 Heil.
715654 Friend.
715920 Wilson.
716656 Bastedo.
716762 Rosset.
717394/5 Halsey.
718076 Begeman.
718205 Hutchison.
719659—661 Halsey.
719752 Conrad.
720577 Gill.
720592 Kohn.
720653 Apple.
722662 Bair.
722946 Cottrell.
723326 Sperry.
724572 Hall.
728092 Edwards.
729108 Tissier.
729240 Roberts u. Tweedy.
729550 Condict.
729827 Wilson.
729833 Amwake.
730014 Gladstone.
737285/6 Schönmehl.
737613/4 Halsey.
738025 Gill.
738718/9 Fiedler.
742365 Strickland.
742726 Pedrazzi.
742856/7 Gladstone.
743102 Rabenalt.
743273—275 Halsey.
743337 Schauli u. Löwenstein.
743598 Tweedy.

Akkumulatoren.

Das allgemeine Bild ist das gleiche wie im Vorjahre. Bemerkenswerte Neuerungen liegen nicht vor und werden auch von den erfahrenen Stellen zurzeit wohl kaum gesucht. Das Augenmerk dürfte allgemein wesentlich auf eine weitere Verbilligung und Vereinfachung der Fabrikation gerichtet sein. Soweit es sich um Verbesserungen handelt, entspringen dieselben nicht so wohl neu-

artigen Gesichtspunkten, als einer Reihe von kleinen Erfahrungen, welche in langer Arbeit gewonnen und durch mancherlei Opfer erkauft werden mußten. Über diese Verbesserungen gibt naturgemäß die Patentliteratur keinen Aufschluß, aber sie interessieren auch außer den Fabrikanten weitere Kreise nicht.

Im Vordergrunde des allgemeinen Interesses stehen die Nichtbleiakkk., speziell die alkalischen Sammler, und unter diesen in erster Linie der Edisonakk., welcher in diesem Jahre als Automobilbatterie auf dem Markte erschienen ist und bereits eine Flut von Literatur hervorgerufen hat. Diese Zellen werden nach dem Bleiakk. besprochen werden.

Bleiakkumulator. — Eine gute historische Zusammenstellung über die Entw. des Akk. gab H. B. Coho (Trans. Amer. Soc. III, 159) in einem Vortrage vor einer Versammlung der Am. Electr. Soc. Interessant ist eine Mitteilung, welche bei dieser Gelegenheit Carhart machte, daß nämlich Planté bereits vor Faure den Versuch gemacht hat, aufgetragene Masse für seine Platten zu verwenden, daß er es aber aufgegeben hat, da er zu keinem günstigen Resultat kam.

Eine eingehende Beschreibung der auf der Düsseldorfer Ausstellung ausgestellt gewesenen Typen findet sich in Danneels Bericht über „Die Elektrochemie auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf“ (Knapp, Halle a. S., S. 55—62; s. a. Z. Elektroch. **9.** 102). — Eine Beschreibung amer. Automobilbatterien, welche nichts besonders Bemerkenswertes bieten, bringt Electroch. Ind. **1902.** I, 148.

Über die Automobilausstellung in der Agricultural Hall in London bringt das Centr. Akk. **4.** 93 Angaben (s. a. S. 549).

Einen sehr lesenswerten Bericht über „die Entwicklung des leichten Akkumulators seit 1900“ gab H. L. Joly (Elektroch. a. Metall. **1903.** 189). Die beschriebenen und abgebildeten Platten sind fast durchweg gepastet und zum weitaus größten Teil mit Perforation versehen[1]. Die Kapazitäten schwanken zwischen 11 und 18 Amp.-Std. (max.) pro Kilogramm Zellengewicht.

Lavezzari (Ind. électr. **12.** 280, 1903) schätzt in einem Vortrage „über Akkumulatoren mit aufgetragener Masse“ auf dem internationalen Automobilkongreß in Paris die täglichen Unterhaltungskosten einer Batterie zu nicht über 5—5,2 fr bei ungünstigen

1) Die Perforation der Masse, welche zuerst im Jahre 1889 von Blanc-Huber in der Schweiz ausgeführt wurde, dürfte überhaupt als einer der größten Fortschritte seit Faure — wenn nicht der größte — auf dem Gebiete des leichten Akk. anzusehen sein.

Verhältnissen, gute Wartung vorausgesetzt. Er sieht den Fortschritt seit 1900 in der Technik leichter gepasteter Akkk. weniger in einer Erhöhung der Kapazität und Lebensdauer als in einer Verbesserung der Montage der Elektroden und der Nebenbestandteile.

Vor der gleichen Versammlung sprach G. Rosset (Ind. électr. **12**. 283, 1903) über galvanische Elemente (s. a. S. 541). Der Vf. gibt an, daß er mit einer von ihm hergestellten sehr feinen Masse eine Ausnutzung der positiven Masse von 66,8 % erhalten konnte.

Aus einer Mitteilung von A. L. Marsh (El. World **41**. 271) „über die Kapazität des Bleiakkumulators“ sei vermerkt, daß eine leichte Automobilzelle bei 25stündiger Entladung 42,8 % der für das aufgetragene Oxyd berechneten Kapazität der positiven Platte erhalten hat. Sehr großer Wert ist diesen Zahlen — Ref. hat übrigens bei sehr alten Typen (mit Perforation) ca. 50 % Ausbeute erhalten — nicht beizumessen, da die aus dem Gitter durch Anformieren desselben entstandene Masse nicht mitgerechnet ist. (Übrigens wird interessanterweise von Wade noch heute eine Theorie verfochten, nach welcher das Endprodukt der Entladung die Verb. $Pb_{12}(SO_4)_6$ ist, wonach also die maximale Ausnutzung nur 50 % der für $PbSO_4$-Bildung berechneten sein dürfte.)

M. U. Schoop (Elektroch. Z. **1903**. 214) hat Untersuchungen über die Pufferfähigkeit von Masse- und Großoberflächenplatten-Platten in der Weise angestellt, daß er einen Masse- und Großoberflächenakk. von etwa gleicher Kapazität gleichzeitig mit gleichen periodisch abwechselnden Lade- und Entladeströmen behandelte und die Differenz der Spannungen der beiden Zellen beobachtete. Es ergab sich, daß in geladenem Zustande die Masseplatte besser „pufft“, d. h. bei der Ladung niedriger, bei der Entladung höhere Spannung hat als der Großoberflächenplatten-Akk., daß aber im entladenen Zustande der Großoberflächenplatten-Akk. der überlegene ist. Es wird das wesentlich durch geringeren Wid. des Masseakk. erklärt. (Siehe über diese Arbeit auch den theoretischen Teil S. 375.)

F. Haber (Z. Elektroch. **9**. 377) wirft die Frage auf, welches der maximale Gehalt an Chlorverb. — dieselben gehen im Akk. sämtlich in Perchlorat über — sei, welchen ein Akk. ohne Schaden enthalten dürfe. Er stellt als vermutliches Maximum 100 mgr Cl pro Liter zur Diskussion. — Hierauf erschien dem Ref. zu bemerken (vgl. Z. Elektroch. **9**. 503), daß streng genommen der allergeringste Gehalt an Cl mit einem gewissen Angriff des Bleiträgers verbunden sein dürfte. Dieser Angriff ist um so größer, je verd. die Säure, je

größer die Konz. an Cl und je mehr Überladungen die Zelle ausgesetzt ist. Der von Haber angesetzte Grenzwert dürfte eher zu hoch als zu niedrig sein. Eine Überschlagsrechnung lehrt, daß dieses Nachformieren des Bleies durch das Cl und ähnliche Verunreinigungen eine nicht unbedeutende Stromarbeit verbraucht. Ein Abfressen des Bleies um 0,05 mm in 300 Ladungen repräsentiert bereits eine Verschlechterung des Amp.-Std.-Nutzeffekts um ca. 2 % bei der gebräuchlichen Oberflächenentw. und Kapazität der Platten.

Das „Verfahren zum Auffinden von Kurzschlüssen in Sammlerbatterien“ (D.R.P. Nr. 140789, 1902) von E. Schulz besteht darin, daß Erfinder eine empfindliche Magnetnadel über die Verb-leisten der in Ruhe befindlichen Batterie führt. An den Stellen, wo Ströme ev. Kurzschlüssen zufließen, zeigt die Nadel eine Ablenkung aus dem Meridian, aus welcher Ablenkung der Ort des Kurzschlusses zu ersehen ist. — Ref. darf vielleicht bemerken, daß er mit gutem Erfolg zu gleichem Zwecke ein empfindliches Millivoltmeter (mit 0,1 Millivolt-Teilung) benutzte, dessen einer Pol an die Verb-leiste gelegt wurde, während mit dem anderen, welcher in einer scharfen Metallspitze endigte, die Stromzuführungsfahnen der Platten an einer von der Verb-leiste möglichst abliegenden Stelle abgetastet wurden. Die Vorrichtung gestattete noch Gefälle aufzufinden, welche durch nur 0,1 Amp. erzeugt waren. In etwas anderer Form bot diese Vorrichtung ein ausgezeichnetes Mittel dar, um die Verteilung des Stromes auf die einzelnen Platten während Ladung und Entladung festzustellen.

Großoberflächenplatten[1]. — L. W. Lambardos G. O. P. (Am. Pat. Nr. 700210, 1902) ist zusammengesetzt aus abwechselnden Streifen von Pb und einer schwer angreifbaren Legierung, welche letztere wesentlich als Träger und als Stromzuführung dienen soll. Dadurch soll die Haltbarkeit erhöht werden.

Vaugeois (C. r. **136**. 1635) teilt mit, daß er positive Plantéplatten, deren Formierungsweise nicht angegeben wird, hergestellt hat, welche pro qdm 0,74—1,24 Amp.-Std. bei 0,35—0,02 Amp. Entladestrom geben. Da nach des Autors Angabe 35 qdm auf das kg kommen, so berechnet sich danach die maximale Kapazität der Platte zu 43,4 Amp.-Std. pro kg, was zwar hoch, aber nicht ungewöhnlich hoch ist.

Ludw. Engelmann (Engl. Pat. Nr. 21201, 1902) hat eine Maschine konstruiert, auf der Bleiplatten zwischen zwei Scharen von

1) Im folgenden abgekürzt G. O. P.

besonders geformten Messern, welche ähnlich den Zinken eines Kammes angeordnet sind, durchgestoßen werden. Indem die Messer dabei periodisch aus der Platte herausgehoben werden, werden Rippen erzeugt, deren Verlauf noch durch senkrecht zu ihnen verlaufende Verstärkungsrippen unterbrochen ist.

Formieren. — Formierungsversuche hat A. Rokotnitz (Centr. Akk. **4.** 213ff.) angestellt, wobei als Maß des Angriffs das gebildete, direkt bestimmte PbO_2, sowie die Differenz zwischen der den aufgewandten Amp.-Std. entsprechenden O-Menge und der anodisch entbundenen angesehen wurde. In reiner verd. H_2SO_4 ergab sich sowohl bei konst. Stromstärke, als auch bei konst. Spannung eine nur sehr geringe Stromausbeute. Bei Anwendung von reinem ammoniakalischem Elektrolyten fanden starke Nebenrkk. und somit ungünstige Stromausbeuten statt. Nitrat, Chlorat, Perchlorat steigern die PbO_2-Ausbeute. Vf. findet jedoch der technischen Erfahrung entgegen Perchlorat ungünstiger wirkend als Chlorat. In alkalischen Elektrolyten, über deren Reinheitsgrad nichts angegeben wird, werden 12—20 % Stromausbeute erhalten.

F. Peters (Centr. Akk. **4.** 273, 285) setzt seine Formierungsversuche (Jahrb. **9.** 424) fort. Es wird Borax, Na_2HPO_4, sowie Na_2SO_3, $NaHSO_3$ und $Na_2S_2O_3$, was mit Hinblick auf das Beckmannsche Patent (s. Jahrb. **8.** 399) interessant ist, in den angewandten Konzz. und Versuchsbedingungen als ziemlich unwirksam gefunden. Dagegen gab Ammoniak vom spez. Gewicht 0,975 und 0,955 starken Pb-Angriff.

C. F. Reed (Am. Pat. Nr. 735820, 1902) setzt feuchte Pb-Platten der Einwirkung von HCl-Gas unter Beimischung von NO_2, Cl oder Br in geschlossenen Kammern aus. Danach wird reduziert und peroxydiert.

E. Sandhagen und J. Lürgen (Engl. Pat. Nr. 19713, 1902) empfehlen als Formierbad eine Lsg. von Na_2SO_4, Glyzerin und KOH(?).

Masseplatten. — Für den Fabrikanten von Interesse sind „Untersuchungen über den Wert von Bindemitteln zur Herstellung haltbarer wirksamer Massen für Akkumulatorenbatterien" von E. Leimer (Centr. Akk. **4.** 50, 62). Danach erhöht Zusatz von Phenol, Salizylsäure, Essigsäure oder Pyridin zur Masse die Haltbarkeit und Kapazität bedeutend.

Einen köstlichen Beitrag zu der Reihe ihrer merkwürdigen Erfindungen haben das bekannte Erfinderpaar Ricardo Fortun

und Eduardo Semprun (Engl. Pat. Nr. 8280, 1901) geliefert. Zur Herst. der positiven Masse wird zunächst durch Elektrolyse einer mit Kristallzucker und Weinsäure versetzten alkalischen Pb-Lsg. kathodisch die „Verbindung“ $PbO_2, PbO + (Pb_3PbO)_4 + 3PbO$ hergestellt, welche nach der hoffentlich richtigen Zählung der Erfinder unter Aufnahme von 32 Atomen O in PbO_2 übergeht.

Das Verfahren der Akk.- und Elektr.-Werke A.-G. vorm. Boese & Co. zur Herst. von G. O. P.en durch Walzen (Engl. Pat. Nr. 4494, 1901; s. Jahrb. 8. 397) ist nach Engl. Pat. Nr. 11509, 1902 und D. R. P. Nr. 139170, 1902 auf Masseplatten übertragen. Es werden nämlich die Zwischenräume zwischen den Lamellen des Bleikörpers vor dem Auswalzen mit Masse gefüllt.

L. Paget (Am. Pat. Nr. 717608—717610, 1899/1900) preßt auf eine Seelenplatte Schwammblei in dünner Schicht durch hydraulischen Druck bis zur Dichte von 10 (Masse-Pb hat 11,4) auf. Darauf wird eine zweite Schicht aufgepreßt u. s. f. Da die innersten Schichten den häufigsten Drucken ausgesetzt waren, so soll das Pb dort am stärksten(?) komprimiert sein, was für die Platte sehr vorteilhaft sein soll. Die gesamte Schichtdicke soll 1 mm nicht überschreiten, wenn gute Ausnutzung der Masse stattfinden soll. Die Seele kann 0,6 mm dünn sein, da das komprimierte Pb ausgezeichnet leitet und ziemlich fest ist.

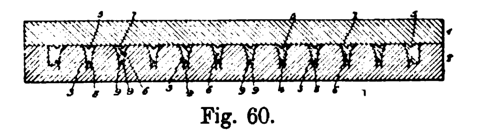


Fig. 60.

A. F. Clark (Am. Pat. Nr. 736217, 1901) gießt Gitter mit Stäben von der Form (6) Fig. 60 zwischen den Gießbacken (1) und (2). Die Stäbe werden darauf in einer Walze mit Vorsprüngen (13) Fig. 61 gewalzt, gepastet und dann gepreßt.

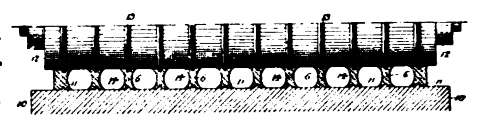


Fig. 61.

Nach dem Am. Pat. Nr. 738313—738314 und 738427, 1903 von O. P. Fritschle wird Pb-Staub auf ein Pb-Gitter fallen gelassen, welches sich unter heißer Salzsäure befindet. Die Masse wird darauf, am besten in der Säure selbst, in die Platte hineingepreßt. Die sich an den Pb-Teilchen entw. Gasblasen erhöhen die Porosität der Masse(?).

Der Akk. Tommasi (vgl. Jahrb. 9. 426) hat nach Bull. soc. chim. 903 22—44 Amp.-Std. pro kg der Platten. Der Bleistaub, mit welcher die Platten gefüllt sind, wird durch Elektrolyse eines wesentlich Pb und Na-Acetat enthaltenden Bades erhalten. Die Kathode, an welcher sich das Pb niederschlägt, wird von einer

rotierenden Scheibe gebildet. Das Schwammblei wird durch Schaber, welche an der Scheibe oberhalb des Flüssigkeitsniveaus anliegen, andauernd abgestreift.

Die Automobilausstellung in der Agricultural Hall in London 1903 zeigte u. a. den Akk. „Max" (Jahrb. 8. 391). Es sei nach einem Bericht des Centr. Akk. 4. 93 über diese Ausstellung erwähnt, daß die negativen Elektroden nicht mehr die bekannten runden Elektroden, sondern nunmehr gepastete Gitter sind. — Ein von der Firma Peto u. Radford ausgestellter Akk. enthielt als Elektrolyt eine Paste von verd. H_2SO_4 und $PbPO_4$. Dadurch soll größere Kapazität erzielt werden, da ja allerdings das $PbSO_4$ der Paste sich etwas an der Bildung von PbO_2 und Pb beteiligen wird. Es dürften indessen sehr wahrscheinlich Kurzschlüsse infolge Pb-Baumbildung durch die Paste hindurch stattfinden. Abgesehen davon und von dem großen Wid. wäre eine solche Zelle bei der großen Materialverschwendung viel zu schwer und kostspielig, um praktischen Wert zu haben.

Nach dem Zusatz-Pat. Nr. 139805, 1902 zum D. R. P. Nr. 116469, 1899 (vgl. Ib. 8. 392) von A. Ricks werden die die Masse bedeckenden Bleibleche derart gelocht, daß die Lochung sich tief in die wirksame Masse hinein erstreckt. Gleichzeitig werden die äußersten Spitzen des bei der Lochung entstehenden Grates in die Masse hineingetrieben.

R. v. Grätel (D. R. P. Nr. 144209, 1903) schlägt zur Erhöhung der Leitf. von Akkk. Massen und zur Erhöhung ihrer Porosität einen Zusatz von FeSi mit 25—60 % Si vor, welche Legierung sehr widerstandsfähig in sauren und alkalischen Elektrolyten (jedoch nicht in HCl- und HFl-haltigen) ist.

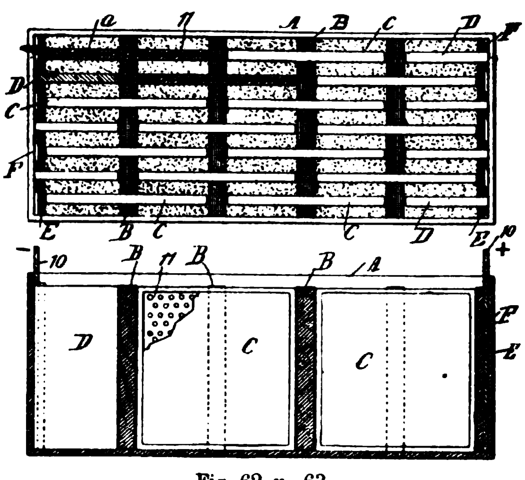
Weitere Neuerungen. — Eine Vorrichtung um Bleiträger unter Druck zu gießen, hat C. Vellino beschrieben (Engl. Pat. Nr. 15963, 1902). Ein Stempel drückt direkt auf die Oberfläche des in einem Schmelzgefäß geschmolzenen Bleies und preßt dasselbe in die zur Gießform führende Rohrleitung.

Ein Franz. Pat. Nr. 310982, 1901 von G. Marino sei hier erwähnt nur um zu zeigen, was alles für möglich gehalten wird. Übrigens übertrifft es an Absonderlichkeit andere nicht gar so sehr. Das PbO_2 befindet sich im Innern von porösen Holzkästen, die folgendermaßen präpariert werden. Zunächst wird durch ammoniakalische Cu-Lsg. die Cellulose ausgezogen, darauf die inkrustierende Substanz durch Alkali, das mit Chlorkalk versetzt ist, dann Xylose und Paraxylose durch Salzsäure, welche mit Wasser wieder entfernt

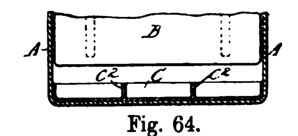
wird, und schließlich die Harze durch Alkohol. Und das soll zweckmäßig sein und bezahlt werden.

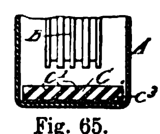
In einem Vortrage vor der Am. Electroch. Soc. (Trans. Electroch. Soc. **3**. 169) empfiehlt E. A. Sperry Pyroxylin als gutes Isolationsmaterial zur Trennung der Platten. Die Herst. wird beschrieben.

L. Paget (Am. Pat. Nr. 715413, 1901) will die Elektroden in der aus Fig. 62 u. 63 ersichtlichen Weise anordnen. Ein längliches Gefäß *A* ist durch eine Anzahl isolierender undurchlässiger Scheidewände in Abteilungen zerlegt Die Elektroden *C* und *D* durchsetzen diese Abteilungen, so daß die eine Hälfte der Platte in der einen Abteilung, die andere in der Nachbarabteilung liegt. Bei Stromdurchgang wird die eine Hälfe zur +, die andere zur — Elektrode.


Fig. 62 u. 63.

Eine nicht uninteressante und vielleicht sogar ganz praktische Idee hat E. C. Mac Kinnon (Engl. Pat. Nr. 26448, 1902). Er bringt unter den Platten Tröge aus Ebonit oder ähnlichem Material von dem aus Fig. 64 u. 65 erkennbaren Profil an. Diese werden, nachdem sie sich mit der abgefallenen Masse gefüllt haben, an den bei c_3 befestigten Haken herausgezogen.


Fig. 64.


Fig. 65.

Nichtbleiakkumulatoren.

Zunächst seien die Zellen mit **saurem Elektrolyten** abgehandelt, an erster Stelle diejenigen, welche die eine oder die andere der Elektroden des Pb-Akk. enthalten.

Der PbO_2-Zn-Akk. von L. Fiedler und G. Puchmüller (Engl. Pat. Nr. 19999, 1902; Am. Pat. Nr. 738318/9) enthält eine Lsg. von $HgSO_4$, $ZnSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ in verd. H_2SO_4, aus welchem Elektrolyten sich das Zn gut niederschlagen soll.

Nach dem Am. Pat. Nr. 719870—73, 1899 von Ch. J. Reed wird für Zn-Amalgamelektroden Hg in den rinnenförmigen Vertiefungen einer vertikal stehenden Trägerplatte verwandt. Besser als Hg bewähre sich eine weiche HgPb-Legierung, welche auf einem Träger von großer Oberfläche aufgestrichen ist und gut haften soll. Dieselbe nimmt bei der Ladung das Zn auf, wobei sich Pb ausscheidet. Bei der Entladung findet der umgekehrte Vorgang statt.

Matthias (West. El. **32**. 176, 1903 und Centr. Akk. **4**. 100) verwendet schwammiges Sb, welches durch Reduktion einer $SbOCl_3$ Gummipaste resp. durch Reduktion einer Chloridlsg. durch Zn oder Fe erhalten wird, als negative Elektrodensubstanz. Die EMK soll so hoch wie die des Pb-Akk. sein.

W. Gardiners (Am. Pat. Nr. 732842, 1902) beschreibt eine Zellenkonstruktion, bei welcher eine Mischung von fein verteiltem Ag und Hg, welche auf einem versilberten Cu-Drahtnetz aufliegt, als positive Elektrode (?), Alkalizinkat als Elektrolyt und Zn als negative Elektrode dienen soll.

Das D. R. P. Nr. 142057, 1900 von Auer v. Welsbach auf seinen Kohle-, Cero-Cerisulfat-Zn-Akk. hat im wesentlichen den gleichen Inhalt wie das im Jahrb. **8** beschriebene Engl. Pat. Nr. 21566, 1900 des Erfinders. — Nach desselben Erfinders Franz. Pat. Nr. 321330, 1902 (s. Ecl. el. **35**. 1903, Spl. LXIX) wird die Kohleelektrode seines Akk. aus gepreßtem, event. mit Pech u. dgl. versetztem und schließlich hoch erhitzten Ruß hergestellt, nach welchem Verfahren eine sehr poröse Elektrode erhalten wird, welche rasche Ladung und Entladung zuläßt. Übrigens ist über diesen Akk. in den 2 Jahren seines Bestehens nichts weiteres verlautet.

Der Kuriosität halber sei das Franz. Pat. Nr. 324830, 1902 von Chuber (Ecl. el. **35**. Spl. CXLI) erwähnt. Die positive Elektrode besteht aus einem perforierten Celluloidblatt, in welches Fäden aus Magnesium hineingeflochten sind. Auf diesem Gewebe liegt eine Schicht PbO. Die negative Elekrode ist eine Kohleplatte, der Elektrolyt $MgSO_4$. Bei der Ladung peroxydiert sich das PbO; auf der Negativen schlägt der glückliche Erfinder gleichzeitig das Mg nieder!

In einem Vortrage von G. Rosset (Ecl. el. **36**. 185. 1903) finden sich Angaben über versch. Kombinationen. Der PbO_2-Cd-Akk. hat vor der PbO_2-Zn-Zelle den Vorzug, daß ein guter Cd-Niederschlag leichter als ein Zn-Niederschlag zu erhalten ist. Man erhalte jedoch in Anbetracht des hohen Wid. von $CdSO_4$ pro Kilogramm Platten nur höchstens 2,154 Amp. Der alkalische CuO-Zn-Akk. gebe nur ca. 30 W.-Std. pro Kilogramm.

Alkalische Zellen. — Das Jahr stand unter dem Zeichen des Edisonakk., der nunmehr auf dem Markte erschienen ist und alsbald eine Reihe von Untersuchungen zum Teil von sehr berufener Seite bezüglich seiner technischen Brauchbarkeit hervorgerufen hat. Über diese soll nach Besprechung der Patentliteratur berichtet werden. Es sei vorweg genommen, daß sie ihm günstig nur in bezug auf seine Wartung und Lebensdauer sind. Freilich wird man wohl gerade über diesen letzteren heiklen Punkt erst nach längerer praktischer Erfahrung bündiges behaupten können. In jeder anderen Hinsicht, insbesondere Preis und in den elektrischen Eigenschaften (Nutzeffekt und Konstanz der Spannung) steht der alkalische Sammler dem Bleiakk. nach, bezüglich Raumbedarf und Gewicht ist er letzterem jedenfalls nicht überlegen.

Über „alkalische Akkumulatoren“ im allgemeinen schreibt O. Schmidt (Mitt. Phys. Ges. Zürich 1903, Nr. 5; ref. Centr. Akk. **4.** 270). Vf. gibt an, daß das Oxyd um so besser ausgenutzt werde, je edler es sei und daß man beim Ag auf 100 % Ausnutzung kommen könne.

Bezüglich des Patentstreites, welcher zwischen der Inhaberin der Jungner-Patente[1] und Edison schwebt (s. Jahrb. **9.** 432) wird mitgeteilt, daß Jungner bereits Mitte 1900 mit einem Automobil mit alkalischen Zellen, deren positive Elektroden pulveriges Nickel- und Silbersuperoxyd enthielten, 140 km mit einer Ladung zurücklegte. Die teuren positiven Elektroden wurden darauf, und zwar noch vor Edisons Patentanmeldung, aus Nickelsuperoxyd, die negativen aus Eisenpulver hergestellt. (Elektrot. Tidsskrift 1903, S. 77 u. 80 nach Centr. Akk. **4.** 161.)

Die Stahlblechtaschen der Edisonschen Elektroden (vgl. D. R. P. Nr. 137142; Jahrb. **9.** 432) wiesen den Nachteil auf, sich mit der Zeit nach außen aufzubauchen und Kurzschlüsse hervorzurufen. Nach Am. Pat. Nr. 727449, 1902 wird, um dieser Ausdehnung Rechnung zu tragen, den Taschen eine konkave Oberfläche gegeben.

Eine Reihe von Patenten schützt die Beimischung von feinst verteiltem Cu, Hg oder Ag zur negativen Masse an Stelle des vorher verwandten Graphites, um den Strom in der Masse zu verteilen. Da das wirksame Elektrodenmetall unedler als diese beigemengten Metalle ist, so bleiben letztere an dem Elektrodenvorgange unbeteiligt. So wird nach Am. Pat. Nr. 721682, 1902 CoO mit HgO oder fein verteiltem Cu und HgO vermischt angewandt, während die Positive Nickelsuperoxyd enthält. Das Element, dessen Negative also nach

1) In Deutschland sind die Cölner Akk.-Werke G. Hagen Inhaberin der Jungner-Patente.

der Ladung metallisches Co enthält, hat 1,10 Volt mittlere Entladespannung. — Am. Pat. Nr. 723450 und 427117, 1902 beanspruchen die gleichen Zusätze für die Fe-Elektrode. Für die positive Elektrode sind solche Zusätze natürlich, wie Erfinder betont, nicht angängig. Das fein verteilte Fe wird durch Reduktion von Fe_2O_3 durch H bei 480° erhalten. Darauf wird mit $CuO-NH_3$ (resp. Hg-Salz) gemischt, so daß zwei Teile Fe auf ein Teil Cu kommen. Auch kann ein Gemenge von Fe- und Cu-Oxyden reduziert werden. Die Kapazität einer solchen Elektrode ist höher, als die einer Elektrode ohne derartigen Zusatz. Die Kapazität der negativen Elektrode wird vorteilhaft höher abgemessen wie die der positiven.

Das D. R. P. Nr. 142098, 1901 beansprucht Mg als Träger für den Zinkniederschlag in alkalischen Zinkatzellen. (Vgl. Am. Pat Jahrb. 8. 406.)

E. W. Jungners Am. Pat. Nr. 738110 (angemeldet den 17. April 1899 — Edisons erste Akk.-Patente stammen aus dem Jahre 1900) schützt die Komination Fe-Alkali-MnO_2. Ein Gemisch von MnO_2 und Graphit ist zwischen durchlochten Ni-Platten festgehalten. Die Negative enthält zwischen perforierten Cu-Platten ein Gemisch von Ferrihydrat und Graphit, das bei der Ladung in $Fe(OH)_2$ resp. in Fe umgewandelt wird. Je nachdem die Entladung durch den Vorgang Fe $\rightleftarrows$ $Fe(OH)_2$ oder $Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe(OH)_3$ stattfindet, beträgt die EMK 0,8 resp. 0,6 Volt.

Ein gleichfalls hierher gehöriges Patent von R. Gahl (D. R. P. Nr. 142714, 1900) bezieht sich auf die Verwendung von Ni-Salzen, welche zunächst zu einer Paste verarbeitet und auf einen Träger aufgetragen werden. Diese Platte wird dann in Alkalilsg. getaucht. Das so auf der Platte entstandene frisch gefällte $Ni(OH)_2$ soll sich anodisch besser oxydieren lassen, als das auf andere Weise hergestellte.

Über die Edisonzelle liegen nunmehr eine große Anzahl Angaben, diesmal endlich von unparteiischer Seite, vor. Was den Preis anbetrifft, so beträgt derselbe zurzeit ca. 33% mehr als für den Pb-Akk., doch hofft der Erfinder denselben weiter herabsetzen zu können. Die Kapazität beträgt nunmehr 25 W.-St. pro kg der Zelle (gegenüber den ursprünglich angegebenen 31 W.-St.); sie ist also kaum günstiger als bei leichten Pb-Akkk. (El. Rev., London, **52**. 339.)

Eine Anzahl Angaben verdankt man W. Hibbert (El. World **42**. 453, 977, 1903), welcher die Edisonzelle einer Prüfung unterzogen hat. Die normale Automobilzelle ist bei 8 kg Gewicht 340 mm hoch und 129,5 · 89 mm lang und breit. Sie enthält 14 positive und ebensoviel negative Platten aus vernickeltem Stahlblech mit je 18 ausgestanzten Löchern, in welche die flachen Massetaschen eingelassen

sind. Die Taschenwände haben sehr feine Schlietze. Die Platten sind durch Hartgummistreifen voneinander getrennt. Der Elektrolyt ist 20 proz. KOH. Die Platten sind durch Hartgummistreifen voneinander getrennt und sind fest in den Stahlbehälter eingebaut, dessen oberer Teil horizontal gewellt ist. Der Deckel trägt ein Füllloch, sowie ein Ventil, welches des Herausfließen der Säure beim Umkehren der Zelle verhütet, jedoch in normaler Stellung den Gasen

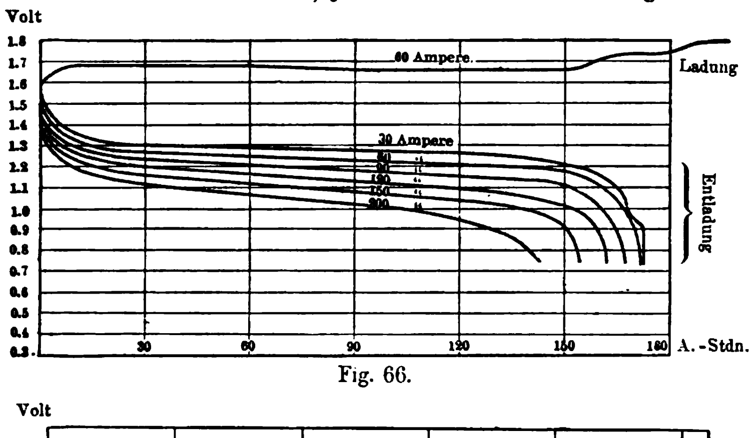


Fig. 66.

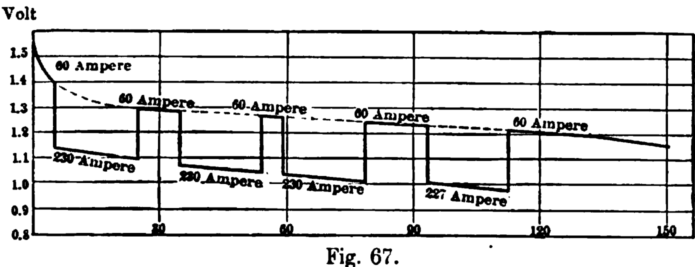


Fig. 67.

durch zwei feine Öffnungen ungehinderten Austritt gestattet. Als Schutz gegen Knallgasexplosionen ist den Öffnungen ein Drahtnetzgewebe vorgelegt. Der innere Wid. wird zu $0{,}0013\,\Omega$ angegeben. Über Form der Lade- und Entladekurve gibt Fig. 66 Aufschluß. Auffallend ist die geringe Abhängigkeit der Kapazität gegenüber großen Änderungen der Stromstärke. Während die Kapazität des Bleiakk. bei einstündiger Entladung nur etwa die Hälfte von der maximalen beträgt, gibt die Edisonzelle bei einstündiger Entladung fast 90 % der maximal erhältlichen Kapazität her. Damit steht im Zusammenhang eine andere Eigenschaft der Zelle, nämlich ihre rasche Erholungsfähigkeit. Fig. 67 zeigt die Kurve einer Entladung, bei welcher abwechselnd die Stromstärke 60 und 230 Amp. betrug. Die Zellenspannung stellte sich bei jedem Wechsel sofort sprungweise auf den der Stromstärke eigentümlichen Wert ein. — Diese Eigen-

tümlichkeiten der Edisonzelle scheinen darauf hinzuweisen, daß es nicht an erster Stelle die Konz-änderungen des Elektrolyten (derselbe wird an der Anode verdünnter, an der Kathode konzentrierter) sind, welche die Polarisation hervorrufen. Der Kapazität scheint eher die Erschöpfung der Elektrodensubstanz ein Ziel zu setzen (d. Ref.). Der Zelle kann durch einstündige Ladung 70—75 % ihrer vollen Kapazität zurückgegeben werden. Eine Beeinträchtigung der Zelle konnte während der dreimonatlichen Versuche nicht wahrgenommen werden. Insbesondere fand ein Ausspülen von Masse durch die sich entwickelnden Gasblasen nicht statt. Der Nutzeffekt betrug bei 30 Amp. 66 %, bei 60 Amp. etwa 60 %, und bei Ladung mit 100 und Entladung mit 60 Amp. ca. 50 %. Schäumen des Elektrolyten trat selten ein; Fett und Öl sowie Kolloide, auch Silikate müssen jedoch fern gehalten werden. Nach jeder fünften bis sechsten Ladung muß Wasser nachgefüllt werden.

Einem Vortrage Hibberts vor der Institution of Electrical Engineers (El. Rev., London, **53**. 883) sei entnommen, daß die Zelle auf 1 Liter (?) 55 Amp.-Std. gibt. Die Kapazität stieg pro 1° Temp. um 0,26 % (bei 150 Amp.), während die Zunahme beim Bleiakk. weit größer ist, was die Belanglosigkeit von Diffusionsvorgängen bestätigt. Der erste steile Abfall der Entladekurve wird der Aufzehrung der okkludierten Gase zugeschrieben. Die Selbstentladung ist ziemlich groß. 48 Stunden nach der Ladung gab die Zelle nur mehr 91 % und nach 26 Tagen nur mehr 73 % der anfänglichen Kapazität her.

Aus Prüfungsberichten von E. Hospitalier (Ind. électroch. **12**. 493, 1903) sowie P. Janet (Ecl. el. **37**. 267, 1903) sei noch erwähnt, daß die vernickelten Stahlblechplatten (für ca. 10 Amp.-Std.) 0,6 mm Dicke und 19 g Gewicht, das vernickelte Stahlblech der Taschen 0,075 mm Dicke hat. Die Lötungen sind mit einem Lot aus 75 Teilen Cd und 25 Teilen Zn ausgeführt. Die Distanz benachbarter Platten beträgt an den Taschen nur 1 mm. Auf das Gesamtzellengewicht von 7,7 kg kommt 1,785 kg Elektrolyt (für ca. 150 Amp-Std.). Der Nutzeffekt betrug 43—57 %. Die Zellen gaben günstigstenfalls etwa 27 W.-Std. pro kg, während die leichteren französischen Typen bei langsamer Entladung mehr (Fulmen max. 27,5; Akk. Contal 33,4 W.-Std.), bei rascher Entladung jedoch weniger geben. Der Raumbedarf ist nahe der gleiche beim Edison- und Pb-Akk.

Von besonderem Interesse ist, daß Edison in neuester Zeit die Zahl der Positiven gegenüber den Negativen verdoppelt hat, da sich ergeben hat (ähnlich wie beim Pb-Akk.), daß die negative Platte

mehr Strom herzugeben imstande ist, als die gleich große positive. Die Positiven werden daher zu je zweien in 0,5 mm Abstand zusammen montiert. (Finzi, Ecl. el. 269, 1903.)

M. U. Schoop hat eine eingehende Untersuchung an einem Jungnerschen Akk., Nickelsuperoxyd-Kalilauge (30 %)-Cadmium (EMK 1,35 Volt) angestellt (vgl. a. S. 376). Die Zelle rührte aus der Akkk.-fabrik der Jungnerschen Gesellschaft in Narrköping her. Die Leistung betrug 10 W.-St. pro kg Zellengewicht bei 1 $^1/_2$ stünd. Entladung (bis 31 % Spannungsabfall gemessen) und 14,2 W.-Std. bei vierstündiger Entladung (bis 36,5 % Spannungsabfall gemessen), also sehr viel weniger als beim Edisonakk. Die Elektroden waren ähnlich denen der Edisonzelle konstruiert. Die Zelle zeigte im übrigen ganz ähnliche Eigentümlichkeiten wie die letztere: Die Kapazität wird von der Entladestromstärke in erheblich geringerem Maße beeinflußt als beim Pb-Akk. Die Erholungsfähigkeit ist größer als bei letzterem. Der Einfluß der Temp. auf die Kapazität ist gering. Die Entladespannung schwankt zwischen ca. 1,3 und 0,8 Volt, die Ladespannung zwischen 1,3 und 1,8. Der Nutzeffekt ist dementsprechend ein schlechter, 80—65 %. Der Raumbedarf ist etwa 1,5 mal so groß wie beim Pb-Akk.

Es muß nach den vorhandenen Untersuchungen die Frage, die sich für den Automobilismus stellt: saurer oder alkalischer Akk.? dahin beantwortet werden, daß zurzeit der alkalische Akkumulator leichten Bleiakkumulatoren in fast allen Eigenschaften unterlegen ist, über welche bereits ein bestimmtes Urteil möglich ist, insbesondere was Preis, Nutzeffekt und die elektrischen Eigenschaften betrifft. Ebenbürtig erscheint er leichten Bleizellen in Raumbedarf und Gewicht, wiewohl ihn manche — allerdings sehr gebrechliche — Bleizellen in letzter Hinsicht noch übertreffen. Ein bestimmtes Urteil über Wartung und Betriebssicherheit abzugeben, dürfte noch nicht an der Zeit sein. Erstere dürfte kaum geringer anzusetzen sein, als normalerweise beim Bleiakk.; letztere wird vielleicht in Anbetracht der größeren Wid-fähigkeit des Materials als größer anzusehen sein, obwohl Kurzschlüsse, welche infolge Werfen der Massetaschen und Platten bei der sehr geringen Elektrodendistanz doch entstehen können, gerade wegen der Starrheit des Materials besonders bedenklich sein dürften. Was die Hauptfrage nach der Lebensdauer anbetrifft, so ist, wie gesagt, für deren Beantwortung noch keinerlei sicherer Anhalt vorhanden, da bislang noch die einzigen diesbezüglichen Angaben vom Erfinder herrühren (vgl. Jahrb. **9**. 431). Die mechanische Wid-fähigkeit des Hauptmaterials (Stahl) scheint

ja die Zelle gerade für Automobile besonders geeignet zu machen; das spricht aber natürlich durchaus nicht zugunsten einer langen Erhaltung der Kapazität. Es scheint dem Ref., daß der große Arbeitsverlust in der Zelle — derselbe ist fast doppelt so groß, wie bei der Bleizelle — zu einem gewissen Teil als Zerstörungsarbeit anzusehen ist. Mindestens wird die beträchtliche Erwärmung der Zelle auf ihre Haltbarkeit ungünstig wirken. Bezüglich anderer Bedenken s. Jahrb. 8. 406. Indessen ist es natürlich wohl möglich, daß sich bei gleicher Leistung (pro Gewichtseinheit) eine beträchtlich größere Haltbarkeit als beim Bleiakk. herausstellen wird. Ob dann die ungünstigen elektrischen Eigenschaften nicht einer großen Verbreitung für automobile Fahrzeuge im Wege stehen werden, darüber wagt Ref. zur Stunde kein Urteil.

Jedenfalls ist zugunsten der Zelle zu bedenken, daß sie noch am Anfange, der Bleiakkk. aber sicherlich am Ende der Entw. steht.

Auf Akkumulatoren bezügliche Patente.

Deutschland.

138794 Kraushaar u. Bleiwerk Neumühl Morian & Cie.	142099 Titze.
138899 Weder u. Schreinert.	142714 Gahl.
138799 Hartmann u. Braun Akt.-Ges.	142868 Weise.
139169 Benda.	143629 Celestre u. Gondrand.
139170 Akk. u. El. Werke A.-G. vorm. Boese.	143694 Elieson u. de Bobinsky.
139630 Wilde.	143938 Marino.
139805 Ricks.	144209 v. Grätzel.
140317 Ferchland.	144397 Putz.
140138 Tietze.	144492 Albion Batt. Comp. Ltd.
140155 Schneider.	145904 Weise.
140789 Akk.-Werke Schulz.	146063 Danzer.
141225 Sperry.	145620 Wilde.
141351 Lloyd.	146097 Gould.
141729 Barham.	146307 Roth.
142057 Auer v. Welsbach.	146311 Ackermann.
142097 Chapuy u. Co.	147468 Edison.
142098 Edison.	147659 Celestre u. Gondrand.
	147623 Pflüger Akk.-Werke.
	147979 Knickerbocker Trust Co.

Großbritannien.

26229, 1901 White.	11972, 1902 Fischer.
2363, 1902 Lammerts.	582, 1903 Lauer.
3819, 1902 Niblett.	11973, 1902 Fischer.
12857, 1902 Winship.	2403, 1903 Lake.
6304, 1902 Akk.-Ind. Ltd. u. Hunte	28013, 1902 Chloride El. Stor. Co. Ltd.
28783, 1902 Lake.	12700, 1902 Rosenthal.
334, 1903 Newton.	15747, 1902 Sutherland u. Marcuson.
15312, 1902 Génard.	15807, 1902 De Sedneff.
2195, 1903 Peto u. Cadett.	15963, 1902 Vellino.

16984, 1902 Gouin.
8389, 1903 Trüb u. Co.
4410, 1903 Fairweather.
231146, 1902 Niblett.
28523, 1902 Haddan.
15955, 1903 Maxim.
7337, 1903 Tunbridge.
19999, 1902 Fiedler u. Puchmüller.
21201, 1902 Adam.
21901, 1902 Schmitt u. Fabre.
16354, 1902 Danzer.
26448, 1902 Mc Kinnon.
18485, 1903 Bade.
273, 1903 Müller.
1088, 1903 Roderburg.
415, 1903 Roderburg.
22785, 1903 Smith.

Vereinigte Staaten von Amerika.

714201 Laszczynsky.
715016 Butler u. May.
715332 Alexander Katz.
715343 Blanz.
715412/3 Paget.
716056 Knapp.
716663 Browne u. Balch.
717107/8 Morrison.
717351 Clare.
717416 Kitsee.
717607—610 Paget.
718489 Madigin.
718637 Kitsee.
718774 Kraushaar.
719418 Bainville.
719778 Ford.
719937 Ford.
720321 Buchanan.
720326 Chamberlain.
721682 Edison.
722947 Cottrell.
723327/8 Sperry.
723449/50 Edison.
723451 Entz.
723791 Wachburn.
723804 Allen.
724012 Hunte.
724387 Gardiner.
724619 Schmidt-Predari.
724856 Hahmann.
725067 Gardiner.
725218 Chamberlain.
726272 Feldkamp.
726274 Figuccia.
726468 Scott.
727117 Edison.
727496 Tommasi.
718202 Charlton.
728381 Emmé.
728667 Brocksmith.
729100 Sperry.
729140 Darling.
738110 Jungner.
738188 Hatch.
738313/4 Fritchle.
738427 Fritchle.
738942 Redmon.
739432 Madigin.
740034 Niblett.
741044 Kennedy.
741675 Dickson.
743188 v.d. Poppenburg.
744216 Lyons u. Broadwell.

Gleichrichter und Kondensatoren.

Das Problem der unipolaren Leitung der Aluminiumelektrode beschäftigt in steigendem Maße Wissenschaftler (s. S. 439) und Techniker. Während aber die theoretische Untersuchung, wie es scheint, wertvolles Tatsachenmaterial zutage gefördert hat, dürfte es schwer sein, in den neuerlichen, zum Teil ziemlich laut in die Welt gesetzten technischen Aluminiumgleichrichtern einen Fortschritt gegenüber Bekanntem und als unbrauchbar Erkanntem zu finden.

M. Nodons (Paris) Gleichrichterzelle (New-York, El. Rev. **42.** 377; s. Jahrb. **9.** 439) zeigt Fig. 68. *A* ist die Al-Zn-Elektrode, *F* ein perforierter Fe-Zylinder, welcher die andere Elektrode bildet. Elektrolyt ist Ammoniumphosphat. Vier solcher Zellen werden in der bekannten Schaltung benutzt. Die Zelle kann von 40—140 Volt Spannung aufhalten. Die Stromdichte beträgt 5 A./qdm. Hospitalier nahm mit seinem Ondographen beim Laden einer Akkk-batterie von 42 Zellen mit Wechselstrom von 42 Wechseln pro Sekunde die

Kurve Fig. 69 auf, wo E die EMK des Wechselstroms, J den zugeführten Wechselstrom, i und e Stromstärke und EMK des Gleichstromes, welcher in die Batterie floß, bedeuten. Der Nutzeffekt betrug dabei 65—75 %. Vor dem jedesmaligen Gebrauch ist der App. einige Sekunden mit Gleichstrom zu formieren. Desselben Erfinders D. R. P. Nr. 139837, 1902 beansprucht den Schutz für Anwendung einer gesättigten Lsg. von $PO_4H(NH_4)_2$, für sich allein oder in Ggw. der Phosphate von Al, Fe, Cu, Ca oder Mg, in Verb. mit einer Zn-Al-Elektrode (am besten 95 % Al) und einer Gegenelektrode von Fe oder einer Fe-Legierung.

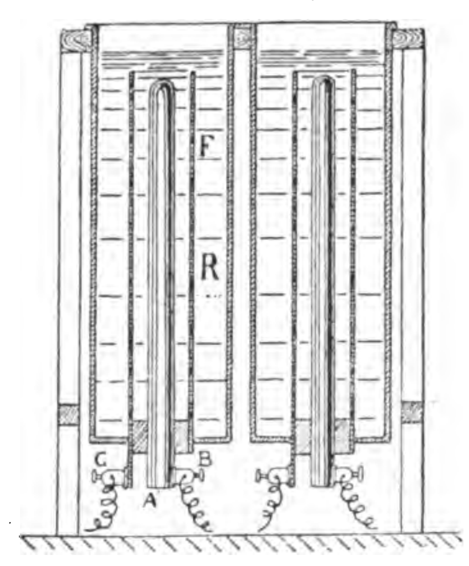


Fig. 68.

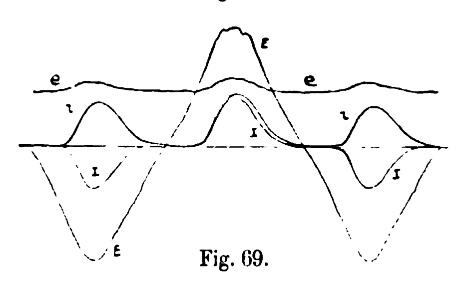


Fig. 69.

Unter dem Titel „Ein neuer Gleichrichter“ (Elektroch. Z. **1903**. 432) empfiehlt R. Grisson seine Al-Pb-Zelle, deren Elektrolyt nicht angegeben wird. Ein wesentlicher Vorzug dieser Zelle soll die horizontale Anordnung der über der Pb-Elektrode befindlichen Al-Elektrode sein, auf welche Anordnung Erfinder das D. R. P. Nr. 144798, 1902 erhalten hat. Die Gasblasen, welche sich an den Stellen entw., wo die Oxydhaut schadhaft geworden ist, sollen bei dieser Anordnung das Al vor der weiteren Stromwirkung schützen, indem sie an der Stelle hängen bleiben, bis sich eine neue Haut gebildet hat. Die Zellen — dieselben werden in der bekannten Viereckschaltung verwendet — geben bei einer Fläche der einzelnen Elektroden von ca. 4 qdm ca. 20 Amp. Gleichstrom bei 110 Volt. Der Nutzeffekt beträgt über 60 %, der Al-Verschleiß 1,35 g pro Elektrode nach 100 Amp.-Std. — Der Apparat ist bei der Firma Grisson & Co. in Hamburg käuflich zu haben.

C. F. Burgeß und C. Hambüchen (West. El. **32**. 230, 1903) verwenden an Stelle eines nassen Elektrolyten geschmolzenes $NaNO_3$.

Der Wirkungsgrad soll 60—80 % bei geringem Elektrodenverschleiß betragen.

Das D.R.P. Nr. 138856, 1902 der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft beansprucht aus denselben Erwägungen, welche dem D.R.P. Nr. 130725 (s. Jahrb. **9**. 439) zugrunde liegen, die Citrate, Tartrate und apfelsauren Salze von Ca und Sr als Elektrolyte für Al-Zellen.

Von großem Interesse, wenn auch nicht streng hierher gehörig, ist ein Gleichrichter, den Cooper und Hewitt (El. World **41**. 120, 1903; Elektrot. Z. **1903**. 187) erfunden haben. Derselbe ist zunächst zur Umwandlung von Dreiphasenstrom in Gleichstrom konstruiert. Der App. beruht darauf, daß in einer Hewittschen Quecksilberlampe, welcher eine Stahlanode und Hg-Kathode enthält, der Strom nur von der Stahlelektrode zum Hg geht, nicht aber umgekehrt. Die Erfinder verwenden eine kugelförmige Lampe, welche luftleer gepumpt und mit etwas Hg angefüllt ist, welches die Kathode bildet. Die obere Hälfte der Glaskugel wird von vier Stahlelektroden durchsetzt. Schließt man drei dieser Elektroden an eine im Stern geschaltete Drehstromquelle an und zweigt man von dem Nullpunkt des Drehstromsystems und der Hg-Elektrode einen Stromkreis ab, so fließt in demselben ein pulsierender Gleichstrom, dessen Spannung der Schenkelspannung der Drehstromquelle entspricht (Fig. 70), denn jede der drei oberen Elektroden läßt nur den anodischen Stromstoß hindurch. Eine vierte (nicht gezeichnete) obere Elektrode dient zum Ingangsetzen des App., zu welchem Zweck derselbe einem momentanen hochgespannten Stromstoß ausgesetzt werden muß. Eine Röhre von etwa 175 mm Durchmesser und 230 mm Länge (ca. 1,4 kg Gewicht) erlaubte so 8 Kw. umzusetzen. Der Spannungsverlust in der Röhre betrug konst. 14 Volt und ließ sich bei späteren Versuchen bis auf 6 Volt herunterdrücken. Der Wirkungsgrad beträgt bei 1800 Volt 99 %, bei 600 Volt 95 %. Die Betriebsspannung läßt sich ohne weiteres auf 3000 Volt und wahrscheinlich bis auf 10000 Volt erhöhen. — Man wird weiteren Nachrichten über diesen einfachen App. mit dem größten Interesse entgegensehen.

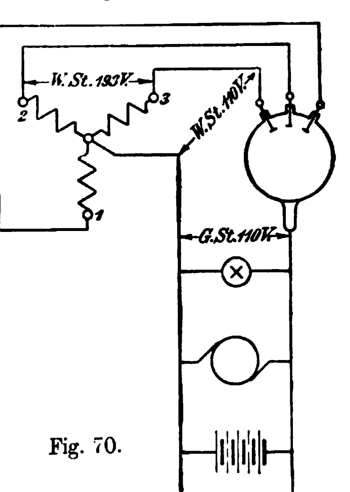


Fig. 70.

Anorganische elektrochemische Verfahren und Produkte.

Metalloide und anorganische Verbindungen.

Wasserzersetzung, Wasserstoff, Sauerstoff, elektrolytische Wasserreinigung, Schwefelwasserstoff.

I. Wasserzersetzung. Wasserstoff. Sauerstoff. A. Neuburger[1] erbrachte den Nachweis, daß die Produkte der elektrolytischen Zers. des Wassers zuerst von P. L. Simon, Professor an der Bauakademie zu Berlin, 1801 richtig erkannt wurden. Davy, welchem dieses Verdienst in der Regel zugeschrieben wird, publizierte seine Versuche erst 1806. Nach Ansicht Neuburgers soll Berzelius an diesem Irrtume Schuld sein. Die ersten, welche überhaupt Wasser durch den elektrischen Strom zerlegten, waren die holländischen Chemiker Deimann und Paets van Trostwyk (1789).

Die Verwendung der Knallgasflamme zu Schweiß- und Lötzwecken hat im Berichtsjahre außerordentlich zugenommen. Die „Oxhydrique", welche mit den Appp. von Garuti und Pompili H und O darstellt, komprimiert die Gase und versendet sie, wie die vereinigten Sauerstofffabriken in Berlin zu so niedrigen Preisen, daß z. B. die Ausführung von Reparaturen mit der Knallgasflamme an aus Eisenblech gefertigten Appp. nunmehr gegenüber den bisherigen Verfahren des Nietens oder Hartlötens in der ganzen Technik sehr verbilligt ist. Für die Ausführung von Neuarbeiten sind komprimierte Gase natürlich viel zu teuer, und diejenigen Fabrikanten, welche die Annehmlichkeiten der Knallgasschweißung durch Versuche mit komprimierten Gasen kennen gelernt haben, gehen dazu über, sich die Gase im Eigenbetriebe zu erzeugen. Der größten Verbreitung für diesen Zweck erfreuen sich wohl die Appp. der E. A. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg, welche dieselben für diejenigen Überdrucke baut, die zum Betriebe der Knallgasbrenner erforderlich sind. Eine große von Schuckert[2] ausgeführte Anlage ist in der Elektroch. Ind.[3] beschrieben und abgebildet. Die mit über die Elektroden gestülpten Glocken versehenen, mit alkalischem Elektrolyten ohne Diaphragma arbeitenden Appp. erwärmen sich während des Betriebes auf 70°. Die mittlere Badspannung beträgt für die normalerweise angewandten Stromdichten 2,5 Volt; im Bedarfsfalle können die Appp. mit 3 Volt beansprucht werden, wobei die Strom-

1) Ber. chem. Ges. **36**. 3572.
2) Nicht Siemens Schuckert, wie irrtümlich angegeben.
3) I, 579.

dichte und damit die Leistung auf das Doppelte der normalen steigt. Die Reinheit der Gase beträgt stets wenigstens 99 %. Die Elektroden lassen auch bei jahrelangem Gebrauch eine Abnützung kaum erkennen.

M. U. Schoop, welcher bei der Erwähnung der Wasserzers-systeme, die ihre Tauglichkeit im industriellen Großbetriebe dargetan haben, diejenigen der E. A. Schuckert absichtlich zu erwähnen vergißt, beschrieb[1] die Appp. nach Schmidt und die eigner Erfindung. Für diese ist die röhrenförmige Gestalt der Elektroden charakteristisch, die an ihrem unteren Ende eine glockenartige Erweiterung aufweisen. Die Elektroden sind außen mit Isolationsmaterial umkleidete Bleirohre, die in Gruppen parallel geschaltet werden. Um die stromempfangende Oberfläche zu vergrößern, sind in die Glocken Bleikörper mit sternartigem Querschnitt eingegossen. Die Badspannung beträgt 3,3 bis 3,6 Volt. — Die Schmidtschen Appp. müssen nach Schoop etwa alle 6 Wochen auseinandergenommen und gereinigt werden. Die Asbestdiaphragmen müssen ebenfalls von Zeit zu Zeit verneuert werden. Laut Prospekt liefere ein App. pro Kilowattstunde 84 l O und 168 l H. Schoop spricht sodann des längeren über die Knallgaslötung und erwähnt dabei die bekannte Tatsache, daß die Brenner auf 4 Vol-teile H 1 Vol-teil O konsumieren. Dies hat, wie Ref. beifügt, dazu geführt, den demgemäß bei der Elektrolyse erzeugten überschüssigen Sauerstoff in besonderen Brennern mit Leuchtgas oder Acetylen ebenfalls zu Schweißzwecken zu verbrennen. Die Resultate, namentlich mit der Acetylenschweißung, sind ganz vorzügliche. — Nach Centr. Akk. **4.** 37 beansprucht ein Schoopscher App. für einen m^3 gemischter Gase 6,8 Pferdekraftstunden. Die Reinheit des O beträgt 99 %, die des H 97,5—98 %.

Das System Garuti und Pompili wurde im Scientific American[2] beschrieben. In ihrem früheren App. wurde die Vermischung der Gase durch gelochte Eisenplatten zwischen den Elektroden verhindert. Um zu vermeiden, daß sie als Mittelleiter wirkten, durfte nur mit geringer Stromdichte (ca. 150 Amp. m^2) gearbeitet werden. Die im Jahrbuch[3] beschriebene Verbesserung besteht in der Anwendung eines mit einem Drahtnetz bekleideten Rahmens, dessen Porensumme eine viel größere Fläche repräsentiert, als die Summe der Löcher in der Eisenplatte betrug; die Stromdichte konnte deshalb verdoppelt werden. Der App. benötigt 4 Kw-Std. für die Produktion eines m^3 Knallgas; der Elektrolyt ist 25 proz. Natronlauge.

1) Elektroch. Z. **10.** 131.

2) Juniheft, s. a. Electroch. and Metall. **3.** 176; El. World **41.** 656 u. **42.** 401; Rev. de l'Electricité, Juli 1903.

3) **9.** 440.

Eine ausführliche, mit Abbildungen versehene Beschreibung des Schmidtschen Filterpressenapp. gab L. Tiersot[1]. Er wird von Siemens u. Halske und der Maschinenfabrik Oerlikon gebaut. Die Badspannung beträgt etwa 2,7 Volt, nach 8 stündigem Betriebe bei 60° 2,3 Volt. Als Elektrolyt wird eine 10 proz. Pottaschelsg. verwandt. Der App. soll ohne Schaden eine zeitweise Überlastung von 25 % aushalten. Der O enthält 3 %, der H 1 % Verunreinigungen.

W. F. Mason Mc. Carty[2] konstruierte einen Wasserzersetzer aus zwei Gefäßen, welche in halber Höhe durch ein weites Rohr verbunden sind. In jedem Gefäß ist eine Pt-Elektrode so befestigt, daß ihr oberes Ende ungefähr in einer Höhe mit der Achse des Verb-rohres liegt, so daß der Strom durch das das Verb-rohr erfüllende Wasser hindurchgeht. Die Deckel beider Gefäße sind mit Gasableitungsrohren versehen.

Derselbe[3] füllt diesen durch Originalität sich nicht auszeichnenden Elektrolyseur mit einer Kalium- und Natriumtartrat enthaltenden, verd. Schwefelsäure. Des Erfinders Ansichten über die chemischen und elektrischen Vorgänge darf Ref. nicht übergehen, sie lauten: „Wenn diese Salze mit der Schwefelsäure in Berührung kommen, so entsteht zuerst etwas Sauerstoff, welcher Kohlensäure bildet, die man entweichen läßt, hierdurch steigt die Leitf. des Wassers; man schaltet den Strom in dem Augenblick ein, in welchem nach dem Zusatz der Schwefelsäure die Zers. der Salze unter Gasbildung beginnt.“ An Stelle von Schwefelsäure soll auch Weinsäure, Zitronensäure oder Essigsäure verwandt werden können. Eine Kritik dieser Erfindung erübrigt sich.

Gall[4] berichtet über Appp. nach Renard: Eisenelektroden, Ätznatronlsg. 1 : 6, App-einheiten von 400 Amp. und 3 Volt, eine Pferdekraftstunde gibt 100 l Wasserstoff. — Ein Artikel von F. Jottrand, „Technische Wasserelektrolyse und autogene Knallgaslötung[5] beschäftigt sich zunächst mit der Geschichte der technischen Wasserelektrolyse, artet dann aber in Reklame für die Oxhydrique aus. Ausführliche Beschreibung des Garutiprozesses.

II. Wasserreinigung. P. J. Bouchers App. besteht aus einem innen mit Holz ausgelegten Metallrohr. Längsrinnen des Holzbelages nehmen abwechselnd mit dem positiven und negativen Pol verbundene Aluminiumplatten auf. Die Reinigung des das Rohr durchströmenden Wassers erfolgt so, daß an den Anoden sich bildendes

1) Elektroch. Z. **10**. 183.
2) Am. Pat. Nr. 721068.
3) Am. Pat. Nr. 736868.
4) Electricien **25**. 75.
5) Soc. Belge Elect. Bull. **19**. 719; Auszug im Electroch. and Metall. **3**. 280.

Tonerdehydrat die Verunreinigungen einschließt, koaguliert und niederschlägt[1].

R. C. Turners App. besteht aus terrassenförmig aufgestellten Gefäßen, welche sukzessive von dem zu reinigenden Wasser durchflossen werden. Elektroden sind einerseits Metallplatten am Boden der Gefäße, andrerseits die Trichter, welche das aus dem höher gelegenen Gefäße durch eine Schnauze abfließende Wasser dem nächst tiefer gelegenen zuführen[2].

Ch. Mc. Cormik Chapmans[3] Elektrolyseur hat durchlöcherte Anoden- und Kathodenscheiben; erstere bestehen aus 35—40 Teilen Al, 15 Ni und 45—50 Sn; letztere aus Zn, Kohle usw. Das Innere des Elektrolyseurgefäßes ist vorteilhaft emailliert. Vor den Elektrolyseur ist ein Erhitzer, hinter ihn ein Filter geschaltet. Dieses besteht aus einem Faß, in welchem sich auf einer hohlen Welle ein Lochzylinder dreht, der mit Filtermaterial umhüllt ist. Bei der Elektrolyse ballen die aus den Elektroden gebildeten Oxydhydrate sich mit den organischen Substanzen des Wassers zu einem unlsl. Niederschlage zusammen, welcher sich auf dem erwähnten Filter absetzt und von ihm durch Bürsten abgestreift wird. J und V werden so niedrig gehalten, daß freier Wasserstoff und Sauerstoff nicht entw. wird.

W. R. Chipman[4] beschreibt in seinem Am. Pat. Nr. 732047 das Gußverfahren für seine im Jahrb. **9**. 442 bereits erwähnten Elektroden, welchen übrigens nach Bedarf noch eine andere als die a. a. O. besprochene Zus. gegeben werden darf, z. B. Al 35—40 Teile, Sn 50—45 Teile, Ni usw. 15 Teile. Das anodisch sich bildende Tonerdehydrat soll dazu dienen, die stickstoffhaltige, gelöste oder suspendierte organische Substanz des Wassers als leicht filtrierbares Coagulum auszuscheiden.

J. Corbett[5] machte in Salford Versuche über die Brauchbarkeit des Verfahrens von Webster, zur Abwässerreinigung, welches sich anderen weit überlegen zeigte. Die Abwässer durchströmen gelochte Gußeisenelektroden. Dann werden die flockigen Partikel

---

1) Am. Pat. Nr. 728440.

2) Am. Pat. Nr. 725803; Engl. Pat. Nr. 12191 von 1903; Franz. Pat. Nr. 332623.

3) Engl. Pat. Nr. 1335 von 1903; Franz. Pat. Nr. 329148; Peters Elektroch. Technik., April 1903.

4) Electroch. Ind. **1**. 429.

5) Eng. Min. J. **74**. 865; Referate El. World **41**. 131; Electroch. a. Metall. **3**. 46; Electrician L. **50**. 586.

in gewöhnlichen Filtern von der klaren und geruchlosen überstehenden Fl. getrennt. Auf die elektrische Energie entfällt die Hälfte der Kosten, welche alles inbegriffen pro 4,5 Million Liter 60 Mk. betragen. Für die gleiche Wassermenge werden in 24 Stunden konsumiert: 41,76 indizierte = 33,4 elektrische PS. und 214 kg Gußeisenelektroden. Der App. arbeitet mit 41 Volt.

C. C. Clark[1] und die Amer. Electr. Improv. Co. in Philadelphia bauen einen in Fig. 71 im Längsschnitt gezeichneten Wasserreinigungsapp. Im Innern eines kleinen vertikal stehenden Eisenzylinders sind, durch Zwischenräume voneinander getrennt und von

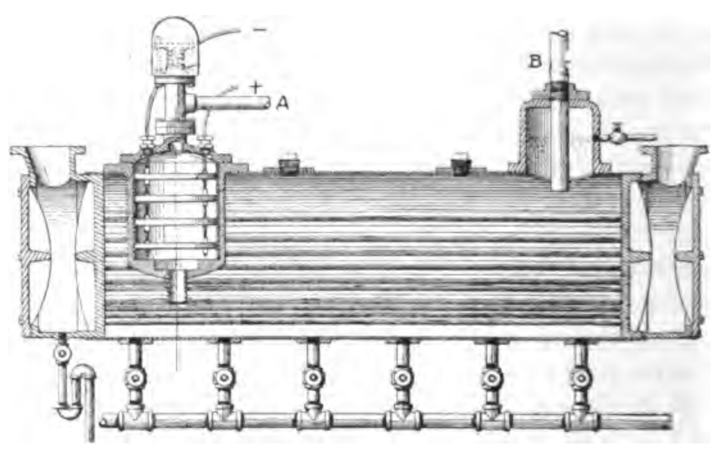


Fig. 71.

der Wand des Zylinders isoliert, gelochte kreisförmige Elektroden, an 240 Volt angeschlossen, befestigt, durch welche das Wasser rasch hindurchströmt. Die Sedimentierung des während der Elektrolyse abgeschiedenen Schlammes findet in dem großen hinter den Elektroliseur geschalteten Kessel statt. Der App. soll auch zur Reinigung von Kesselspeisewasser dienen.

H. T. Davis und E. Perret[2] entölen Kondenswasser, indem sie zunächst durch Zusatz von etwas Soda seine Leitf. verbessern und es dann an einer größeren Zahl unter Strom stehender Metallplatten vorbeiführen. Dabei sollen sich auch die allerfeinsten Ölteilchen zu größeren Tropfen zusammenballen und mit den aus den Elektroden gebildeten feinen Teilchen zusammentreten. Das so abgeschiedene Öl soll sich dann leicht auf gewöhnlichem Wege vom Kondenswasser trennen lassen.

1) Genaue Beschreibung Electroch. Ind. **1**. 228; s. a. El. World **41**. 670.
2) El. World **42**. 879.

G. W. Frazier beschrieb[1] belanglose Änderungen an konstruktiven Details eines Wasserreinigungsapp.

J. Johnson[2] kombiniert den bakteriziden und reinigenden Einfluß von durch Wasser geblasener Luft mit dem des elektrischen Stromes. Wasser wird zusammen mit Luftblasen durch ein System von Röhren zwischen Kupfer-Elektroden *9* und *10* hindurchgeführt (Fig. 72), welche mit den Polen einer „genügend" hoch gespannten Strom liefernden Dynamo verbunden sind. Alle animalischen und vegetabilischen Lebewesen, welche dem Einflusse der Durchlüftung widerstehen, werden durch den Strom getötet; man soll so ein sehr reines Trinkwasser erhalten.

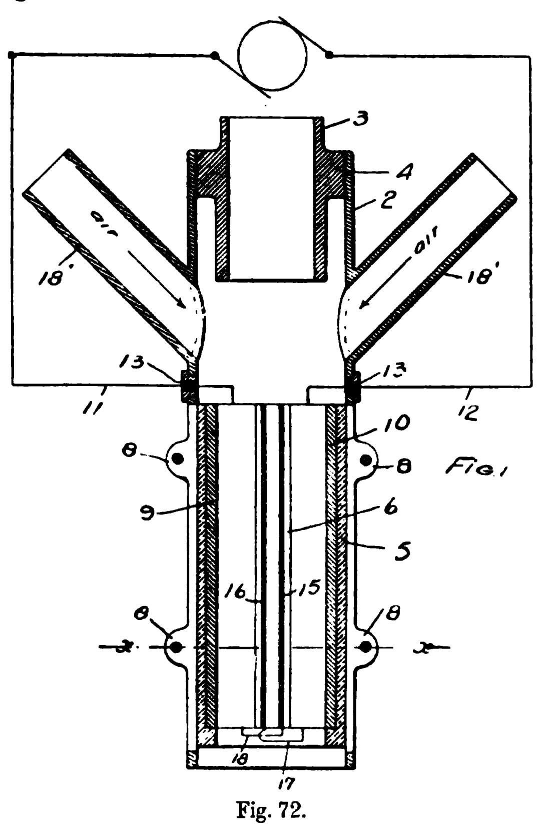


Fig. 72.

H. Koschmieder[3] schlägt in einem Artikel: „Die Verwendung elektrischer Energie zur Reinigung und Sterilisierung von Abwasser" vor, behufs Reinigung von Abwasser dieses in Behälter zu bringen, die mit Elektroden aus durchlochtem Retortengraphit versehen sind. Durch diese Öffnungen tritt das zu reinigende Abwasser hindurch. Zugleich führt man während des Einleitens des elektrischen Stromes durch die Elektroden Luft von unten her in den Behälter ein. Durch diese Anordnung der Elektroden und der Luftzuführung wird eine innige Berührung der Wasserteilchen mit den elektrolytisch ausgeschiedenen Stoffen und der Luft herbeigeführt. Das Verfahren läßt sich in versch. Anordnung ausführen und wird vom Vf. „aëro-

1) El. World **42**. 685.

2) Ib. **41**. 201; Am. Pat. Nr. 718935; Electroch. Ind. **1**. 254.

3) Gesundheit 1903, Septemberheft, nach Chem. Centr. **1**. 673, 1903.

elektrolytisches Oxydationsverfahren" genannt. Als Vorteile desselben werden bezeichnet: 1. Die Zerstörung der organischen Bestandteile. — 2. Die ständige Desinfektion der Abwässer. — 3. Entbehrlichkeit teurer und schädlicher Chemikalien. — 4. Einfachheit und leichte Anwendbarkeit des Verfahrens und Betriebes. — 5. Quantitative Leistungsfähigkeit. — 6. Geringer Raumbedarf, einfache, leicht zu unterhaltende Konstruktion. — 7. Verwendung niedrig gespannter Ströme und Betriebssicherheit der Anlagen und 8. Die Möglichkeit des Anschlusses an bereits bestehende oder sich entwickelnde elektrische Kraftanlagen und deren rationelle Ausnutzung.

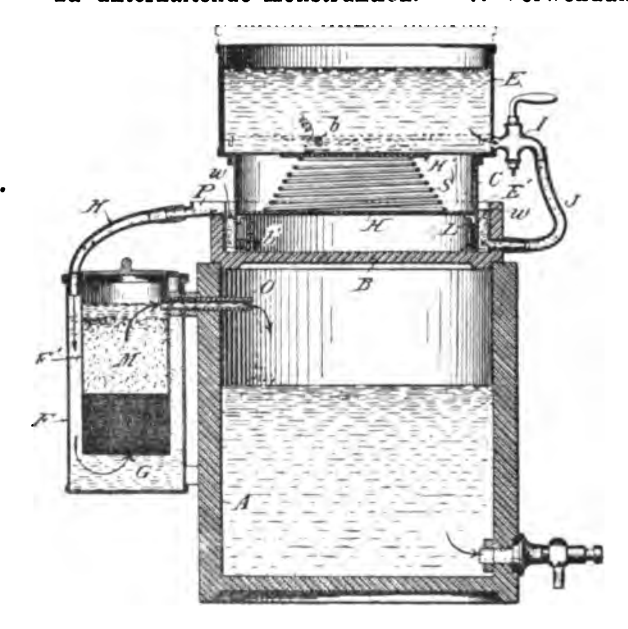


Fig. 73.

H. M. Livor[1] läßt (Fig. 73) das zu reinigende Wasser aus *E* in einen ringförmigen Raum eintreten, welcher durch die beiden Aluminiumelektroden *E'* und *C* gebildet ist. Von hier läuft es durch das Rohr *H* und das Filter *M* dem Vorratsgefäße *A* zu. Die Elektrode *C* erhält ihren Strom aus der Metallwand des Reservoirs *E*. Sobald dieses sich entleert hat, wird es von der Spiralfeder *S* in die Höhe gedrückt und dadurch der Strom unterbrochen.

O. M. R. Moeller[2] packt eine Anzahl perforierter Platten, Kathoden und Anoden alternierend, horizontal übereinander in einen Zylinder. Bei der Elektrolyse des hindurchströmenden Wassers wird neben H und O etwas Ozon entw. Die Durchmischung des Wassers mit den Gasen soll eine so vollkommene sein, „daß das Ozon das Wasser vollkommen reinigen kann und daß auch die anderen Gase mit den dem Wasser beigemengten Körpern sich verbinden".

1) Am. Pat. Nr. 718485.

2) El. World 42. 723; Engl. Pat. Nr. 10094 von 1903; Am. Pat. Nr. 741690.

J. S. Zerbes Apparat zur elektrolytischen Wasserreinigung[1] besteht aus mehreren in einem Rahmen befestigten parallel zu einander alternierend angeordneten Elektroden, zwischen welchen das Wasser hindurchströmt.

E. Kaiser[2] beschrieb einen Wasserreiniger, dessen Konstruktion uns nicht klar geworden ist. Er soll im Anschluß an Dreileiternetze verwandt werden[3].

E. Pellas und J. Legrand[4] reinigen Wasser durch Elektrolyse nach Zusatz von Alkali oder Erdalkalipermanganaten. Die Wirkung des Stromes soll sich zu der der Permanganate addieren und ein etwaiger Überschuß der letzteren durch den Strom unschädlich gemacht werden.

S. S. Pridham[5] baute einen Apparat zur Wasserreinigung, in welchem das Wasser im Zickzackwege zwischen den alternierend angeordneten Elektroden geführt wird. Letztere bestehen aus einer Legierung von 95% Mg und 5% Al.

III. Schwefelwasserstoff. Frank Balch beschrieb[6] einen einfachen App., welcher im analytischen Laboratorium zwecks Darst. von Schwefelwasserstoff gute Dienste leisten kann. Man stellt auf den Boden eines mit verd. Schwefelsäure gefüllten großen Becherglases ein kleines mit Bleischrot und Schwefelpulver gefülltes Näpfchen. Die Füllung wird mit Hilfe eines eingehängten Bleidrahtes zur Kathode gemacht und ein Trichter zum Auffangen des abziehenden Schwefelwasserstoffes über den oberen Teil des Näpfchens gestülpt. Als Anode dient ein in das Becherglas eingeführtes Bleiblech[7].

Ozon.

I. Allgemeines. Über die wichtige Arbeit von W. Nernst „Zur Theorie der Ozonbildung“ s. im theoretischen Teil und Z. Elektroch. **9**. 891.

C. Zenghelis verbrannte Aluminiumpulver im Sauerstoffstrom. Bei den dabei erzeugten Tempp. von über 4000° verwandelte sich ein großer Teil des angewandten Sauerstoffes rasch in Ozon.[8]

A. Coehn berichtet in einem Vortrage Über spezifische Metallwirkungen in der elektrolytischen Oxydation und

1) Franz. Pat. Nr. 321516; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 226.
2) Am. Pat. Nr. 719471.
3) Der Patentanspruch ist Electroch. Ind. **1**. 254 angeführt.
4) Franz. Pat. Nr. 326086, vgl. Lavolley, Jahrb. **8**. 414.
5) Am. Pat. Nr. 735817; Electroch. Ind. **1**. 591.
6) Electroch. Ind. **1**. 260.
7) Vgl. Salom, Jahrb. **9**. 544.
8) Z. Elektroch. **9**. 698.

Reduktion über die bei der elektrolytischen Bildung von Ozon an versch. Metallen beobachtete Überspannung[1].

Eine wichtige wissenschaftliche Untersuchung über die Bildung von Ozon bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen unternahm C. Frenzel[2]. Es sei auf das Original verwiesen.

E. Goldstein[3] untersuchte die Ozonbildung, welche an den Außenwänden einer evakuierten Quarzröhre auftritt, wenn man in ihr zwischen zwei Elektroden Glimmentladung erzeugt. Sie wächst mit der Helligkeit der Entladung und ist der Durchlässigkeit des Quarzes für ultraviolette Strahlen zuzuschreiben (Lenard). Flüssiger Sauerstoff wird nicht ozonisiert, wenn man aber gasförmigen Sauerstoff durch die Entladungsröhre führt, die aus Glas sein kann, so wird er bei gleichzeitiger Kühlung zu 100 % in Ozon umgewandelt. Taucht man die Röhre, in der der Druck unterhalb der Dampfspannung des flüssigen Sauerstoffes sich befindet, in flüssigen Sauerstoff und läßt Entladungen durchgehen, so schlägt sich ein blauer Beschlag an der Glaswand nieder, der Druck sinkt auf $^1/_{10}$ mm, und flüssiges Ozon rieselt an den Wänden herab. $^1/_{10}$ mm ist also die Dampfspannung des Ozons bei dieser Temp. Während unter den angeführten Verhältnissen Sauerstoff sich nicht mit niederschlagen kann, verbrennt das Ozon alle kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen zu CO_2, welche sich niederschlägt, so daß man in der Röhre ganz reinen Sauerstoff bezw. Ozon hat. — Die von Ladenburg beobachtete Explosivität des flüssigen Ozons ist bei der tiefen Temp. nicht vorhanden[4].

L. Gräfenberg[5] untersuchte in seinen Beiträgen zur Kenntnis des Ozons, unter welchen Bedingungen bei der Elektrolyse wäss. Flußsäure die besten Ausbeuten an Ozon erhalten werden. Die Ozonmenge wächst mit der Stromdichte, jedoch nicht proportional. Die Elektroden, z. B. Pt, Ir, Rh, Au, und ihre Legierungen, auch solche aus Oxyden, z. B. PbO_2, werden bei der HF Elektrolyse rasch angegriffen. Die Stromdichten können deshalb nicht auf hohe Werte gebracht werden, und die Stromausbeuten sind nicht viel günstiger als bei der Elektrolyse von Schwefelsäure. Beim Einleiten von Ozon in Normalschwefelsäure bildet sich eine an die Carosche Säure erinnernde oxydierende Substanz, die mit H_2O_2 nicht identisch ist, durch Platinmohr zersetzt wird und mit Aceton ein Superoxyd gibt. Sie wird weder beim Durchleiten von Sauerstoff noch durch

1) Z. Elektroch. **9**. 642. 2) Ib. **9**. 487. 3) Ber. chem. Ges. **36**. 1333.
4) Nach einem Referate von Danneel, Z. Elektroch. **9**. 972.
5) Z. anorgan. Chem. **36**. 354.

Aufkochen verändert und stellt nach Ansicht des Vf. eine noch unbekannte Säure, die Ozonsäure, das Anhydrid des Ozons dar[1].

R. Kremann untersuchte den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung. Die Versuchsergebnisse waren folgende: I. Die Ozonbildung verläuft in H_2SO_4 besser an PbO_2 als an Pt. II. An diesem ist bei 4 Mol H_2SO_4 im Liter ein Optimum an Ausbeuten zu konstatieren. III. Alle Anoden scheinen ozonzerstörend zu wirken. IV. H_2SO_4 ist der günstigste Elektrolyt für sämtliche Elektroden. V. Ozon bildet sich in Kalilauge nur bei tiefen Tempp. und an Platinspitzen in meßbarer Menge. Das Maximum der Ausbeute liegt bei 1 Mol im Liter[2].

O. Dony-Henault, Über eine neue Eigenschaft mit Ozon behandelter Körper[3], prüfte und bestätigte teilweise die Beobachtung Villards, daß mit Ozon behandelte Körper auf lichtempfindliche Platten wirken, z. B. Münzen, jedoch auf Rotglut erhitzt ihre Aktivität verlieren. Vf. erklärt die Lichteinwirkung dadurch, daß Ozon auf Verunreinigungen des betreffenden Gegenstandes unter Lichterscheinung oxydierend wirke. Das Ozon darf nicht völlig trocken sein. Ferner erwies Vf. die Bildung von H_2O_2 bei Behandlung aller möglichen Gegenstände mit Ozon. Die Wirkung des H_2O_2 ist derjenigen der Becquerelstrahlen verwandt.

E. van Aubel[4] untersuchte die elektrische Leitfähigkeit von Selen in Gegenwart mit Ozon behandelter Körper und fand, daß ozonisierte Stoffe, wie Kautschuk und Kampfer, auf die photographische Platte wirken und die Leitf. von Selen erhöhen, ähnlich wie die von H_2O_2 ausgehenden Strahlen.

D. Helbig untersuchte die Einwirkung von Ozon auf N_2O_3.[5] Der grüne Körper, den Vf. bei der Einwirkung von Funkenentladungen auf flüssige Luft erhalten hat, enthält zum größten Teil N_2O_3. Er ist bei Ggw. von Ozon, welches ebenfalls bei der Funkenentladung in flüssiger Luft entsteht, immer explosiv. Die Einwirkung von Ozon auf abgekühltes, reines N_2O_3 gibt aber eine nicht explosive flüchtige Verb., die bei der Temp. der flüssigen Luft zu weißen Flocken erstarrt.

C. Harries (Über Oxydation mit Ozon)[6] fand im Ozon ein vortreffliches Mittel zur Darst. von Aldehyden aus ungesättigten

---

1) Vgl. Baeyer u. Villiger, Jahrb. **9.** 445.
2) Z. anorgan. Chem. **36.** 403; Chem. Centr. **2.** 864 (1903).
3) Bull. acad. Belg. **17.** 79; Chem. Centr. **1.** 1399 (1903).
4) Chem. Centr. **2.** 9 (1903); C. r. **136.** 1189.
5) Z. Elektroch. **9.** 232; R. Accad. dei Lincei Roma (5) **11.** (II), 311.
6) Ber. chem. Ges. **36.** 1933.

Verbb. Aus trockenem Mesityloxyd bildet sich ein leicht zersetzliches Peroxyd, bei Ggw. von Wasser Aceton und Methylglyoxal. Methylheptenon ergab Aceton und Lävulin-Aldehyd, welch letzterer sich auch aus Allylaceton mit Ozon darstellen ließ. Auch das Verhalten vom Citral wurde untersucht. Akroleinacetal ergab Glyoxalsemiacetal, Zimmtsäure ging in Benzaldehyd und Glyoxylsäure über. Methylalkohol lieferte Formaldehyd, Glyzerin Glyzerinaldehyd und Dioxyaceton, Stilben ergab Benzaldehyd. Die Oxydation mit Ozon ist mit größter Vorsicht auszuführen, denn öfters entstehen höchst explosive Peroxyde als Zwischenprodukte; sie geht immer nur bis zum Aldehyd. In keinem Falle konnten die entsprechenden Säuren auch nur spurenweise beobachtet werden. Derselbe fand[1], daß Jodbenzol durch Ozon in Jodosobenzol übergeht. Er korrigiert seine frühere Angabe über das Verhalten der Aldehyde gegen Ozon dahin, daß Aldehyde der Fettreihe kaum zu Säuren oxydiert werden, daß aber die aromatischen langsam in die Säuren übergeführt werden. Vielleicht jedoch ist diese Oxydation auf Rechnung des das Ozon begleitenden Sauerstoffs zu setzen.

W. A. Jones untersuchte die Einwirkung von Ozon usw. auf Kohlenoxyd[2] und fand, daß 4% Ozon enthaltender Sauerstoff CO bei gewöhnlicher Temp., noch mehr bei 250° oxydiert. Schwächere Ozonkonzz. sind bei gewöhnlicher Temp. ohne Wirkung. Seine Resultate bestätigte C. E. Waters[2].

O. Brunck s Untersuchung zur technischen Ozonbestimmung s.[3], s. ferner A. Ladenburg, Methoden zur Bestimmung des Ozons[4].

W. Oechsly[5] fand, daß eine neutrale 2,5proz. Natriumchloratlsg. beim Durchleiten von Ozon nicht verändert wurde (keine Perchloratbildung). Auch 2proz. Chlorsäurelsg. wurde nicht verändert.

G. Wyss mußte[6] von neuem daran erinnern, daß der sich alljährlich wiederholende Vorschlag, im Schwefelsäurebetrieb die Salpetersäure durch Ozon zu ersetzen, ökonomisch unbrauchbar ist.

A. Sprange[7] fand, daß 10proz. wäss., alkoholige oder ätherische Lsgg. von „Acetylhydrid $C_4H_8O_2H$“[8] das 536748- bezw. 536859-fache ihres Vol. an Ozon lösen, während reines „Acetyl-

1) Ber. chem. Ges. **36**. 2996.
2) Chem. Centr. 2. 348 (1903).
3) Z. angew. Chem. **16**. 894.
4) Ber. chem. Ges. **36**. 115.
5) Z. Elektroch. **9**. 821.
6) Chemikerz. **1903**. 352.
7) Engl. Pat. Nr. 4153 von 1902.
8) Im Referat J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 377 steht hinter dieser fraglichen Verb. „Acetaldehyd“.

hydrid" das 2823fache seines Vol. löst (?!). Die Lsgg. sollen außerordentlich beständig und für antiseptische Zwecke gut geeignet sein.

J. K. H. Inglis[1] untersuchte die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoffsuperoxyd.

II. Anwendung zur Wasserreinigung, Ozonapparate. Mit wenigen Ausnahmen haben sich die Verwaltungen fast aller deutschen Städte zur Beschaffung von keimfreiem Quellwasser für die Versorgung ihrer Wasserleitungsnetze entschieden. Es ist begreiflich, daß trotz ihrer jahrelangen und recht verdienstvollen Bemühungen Siemens u. Halske und deren Mitarbeiter unter diesen Umständen in Deutschland ein nur kleines Arbeitsfeld gefunden haben. Zu den in den letzten Jahren bereits ausführlich beschriebenen Wasserwerken ist ein neues nicht hinzugekommen. Die vorhandenen Anlagen haben sich, wie aus mehreren der im folgenden ref. Abhandlungen ersichtlich ist, auch weiterhin aufs beste bewährt.

Engels[2] fand, daß ein nach Vorschlag Traubes mit Chlorkalk sterilisiertes und zur Entfernung des Überschusses mit Natriumsulfit behandeltes Wasser seines schlechten Geschmackes wegen zum Genusse nicht geeignet ist. Er empfiehlt, von jeder Sterilisation des Trinkwassers durch Chemikalien, „vielleicht Ozon ausgenommen", abzusehen.

Im Engineer[3] findet man ein zusammenfassendes Referat über die bisherigen Erfolge der Ozonreinigung.

M. Otto[4] mischt das zu reinigende Wasser mit Ozon und drückt es darauf durch eine Kammer, in welcher sich das Wasser wieder vom Ozon scheidet und vorhandene feste Stoffe sedimentieren. Das hat sich als wesentlich für die Erzielung vollständiger Keimfreiheit erwiesen. Sodann wird es mit dem überschüssigen Ozon in innige Berührung gebracht, indem man es in großen Kammern auf eingebaute Hindernisse niederrieseln und sich sprühregenartig verteilen läßt.

G. Erlwein sprach auf der 43. Versammlung des Vereins von Gas- und Wasserfachmännern über die Sterilisierung von Trinkwasser durch Ozon. Ozonwerke kämen da in Betracht, wo für wirklich ausreichende Sandfilter Grund und Boden zu teuer sei, da wo man sich nicht auf die Zuverlässigkeit des Bedienungspersonales verlassen kann und dem automatisch arbeitenden Ozonsysteme den Vorzug geben muß (Kolonien) und in den seltenen Fällen, in welchem es sich um Lüftung nicht ausfällbaren organischen Eisens

1) Chem. Centr. 2. 325 (1903). 2) Ib. 1. 260 (1903).
3) Vom 20. Nov. 1903; Electroch. a. Metall. 3. 369.
4) D. R. P. Nr. 138637.

oder um Beseitigung von Bestandteilen handelt, die den Geruch und Geschmack des Wassers beeinträchtigen[1].

B. Proskauer berichtete[2] über die neuere Entwicklung der Wassersterilisation mit Ozon. Derselbe und Schüder besprachen die Abtötung pathogener Bakterien im Wasser mittels Ozon nach dem System Siemens u. Halske[3]. — Dieselben besprachen weitere Versuche mit dem Ozon als Wassersterilisierungsmittel im Wiesbadener Ozonwerk. Selbst bei einem absichtlich so gesteigerten Keimgehalte, wie er sich in der Wirklichkeit nur in seltenen Fällen einstellen könnte, wird die Abtötung der für die Trinkwasserversorgung ausschlaggebenden Keime sicher erzielt[4]. — W. Pflanz[5] gibt in einer umfangreichen Arbeit über Die Verwendung des Ozons zur Verbesserung des Oberflächenwassers und zu sonstigen hygienischen Zwecken eine Übersicht über die bisher gemachten Erfahrungen. Seine Schlußfolgerungen bezüglich der Wassersterilisierung decken sich mit den Resultaten von Ohlmüller und Prall sowie mit denen von Schüder und Proskauer. Nicht verwendbar ist Ozon bei chemisch verunreinigtem Oberflächenwasser aus Industriebezirken, ebensowenig zur Desinfektion von Wohnräumen, Kleidern, Wäsche und anderen Gegenständen. — Der Kuriosität halber sei bemerkt, daß nach der Entdeckung eines italienischen Gelehrten[6] die elektrischen Straßenbahnen ein wichtiges Mittel für die Desinfektion der Städte sind. Der die Motoren durchfließende Strom soll nämlich die Luft ozonisieren und somit reinigen. Der Ref. der El. World macht hierzu die Bemerkung, daß diese Idee amerikanischen Ursprungs sei. — Die Ozonsterilisationsanlage der Stadt Marseille nach dem System Abraham und Marmier wurde im Bull. Soc. scient. et ind. (Marseille) **30**. 122 beschrieben.

O. Kausch[7] beschrieb in einem mehrfach illustrierten Referat: „Die Darst. des Ozons auf elektrischem Wege", eine Anzahl Ozonisatoren und zeigte die stetige Vervollkommnung der Darst-methoden des Ozons.

1) Chemikerz. **1903**. 680; vgl. Proskauer u. G. Erlwein, Z. Elektroch. **9**. 860; s. a. Wagner, Jahresber. **1903**. I, 393; A. Goldberg, Chemikerz. **1903**. 870; s. ferner J. f. Gasbel. u. Wasservers. **45**. 471; O. Dony, Rev. de chim. **6**. 121; Gutes Referat J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 435.

2) Biochem. Centr. **1**. 209 (1903).

3) Chem. Centr. **1**. 52 (1903).

4) S. a. Th. Weyl, Chem. Centr. **1**. 425 (1903); G. Renel, Z. Elektroch. **1903**. 457; Proskauer, Chemikerz. **1903**. 575.

5) Chem. Centr. **2**. 1198 (1903).

6) El. World **42**. 727.

7) Elektroch. Z. **10**. 3, 31, 95, 113.

F. S. Blackmarr und J. L. Willfort[1], Verfahren zur Ozonisierung von Sauerstoff. Ein dielektrisches Rohr ist innen und außen mit Drahtgewebe belegt. Längs der inneren Belegung wird Luft durch das Rohr geblasen.

F. A. Chadefaux, Verfahren zur Ozonisierung[2], bläst Luft durch einen Kasten, in welchem sich eine Holtzsche Influenzmaschine in Tätigkeit befindet.

G. L. Curtis, Ozongenerator[3], ein etwa nach Art einer Siemens-Ozonröhre gebauter App. für medizinische Zwecke.

H. O. Försterlings Ozonentwickler sei der Vollständigkeit halber angeführt.[4] Phosphorkerzen werden vermittelst eines vertikal beweglichen Trägers bis auf ein kurzes Ende in eine geeignete Fl. getaucht; das aus der Fl. herausragende Ende der Phosphorkerze wird durch Federwirkung gegen eine über der Fl. hängende feste Decke angedrückt, um eine ununterbrochene Ozonentw. selbstätig herbeizuführen.

H. Guilleminot[5] beschrieb einen neuen Ozonisator, welcher der dunklen Entladung eine große Fläche bietet und besonders günstige Ausbeuten ergeben soll. Zwei flache Kupferdrahtspulen, im entgegengesetzten Sinne gewunden, mit etwa 20 Windungen, werden in veränderlicher Entfernung in einen gläsernen Kasten gebracht. Die eine der Spulen wird durch Resonanz erregt, dabei entsteht ein oszillierendes Feld, welches die Ozonerzeugung sehr begünstigt. Man arbeitet mit einer Frequenz 10^5 pro Sekunde.

J. Harris[6] beschrieb einen Ozonisator zur Luftreinigung, welcher vornehmlich zur Zimmerluftreinigung bestimmt ist. Mittels eines Ventilators wird Luft durch ein Asbestfilter oder -Sieb und dann durch zwei mit den Elektroden eines Teslatransformators verbundene Drahtnetze hindurchgetrieben. Zur Ausbeutung dieser Erfindung ist die Aërozone-Ltd. gegründet worden.[7]

J. H. Lavollay und R. Marie[8], Ozonisator: Die Erfinder elektrolysieren verd. Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,16 mit großen Bleikathoden und kleinen Platindrahtanoden. Kühlung mit

1) Am. Pat. Nr. 743431.
2) Franz. Pat. Nr. 327291.
3) Am. Pat. Nr. 727101; Electroch. Ind. **1**. 395.
4) D. R. P. Nr. 140316; Abb. Wagners Jahresbericht 1903, **1**. 382.
5) C. r. **136**. 1653; Electrician L. **51**. 525.
6) Franz. Pat. Nr. 320661; vgl. Engl. Pat. Nr. 11884 und 11885 von 1903.
7) Electrician L. **51**. 872; s. auch Ozone generators Ltd. ebenda 562.
8) Franz. Pat. Nr. 322240.

Bleirohrschlangen. Über die Anode wird eine Glocke zum Abfangen des Gases gestülpt.

In El. World **42**. 766 findet man die dem Ref. unverständliche Beschreibung des nach Art einer Leydener Flasche gebauten Ozonisators von J. Müller und F. M. Ashley[1].

M. Otto, Ozonisator[2] (Fig. 74). Einer vertikal stehenden Eisenplatte *a* sind beiderseits zwei Glasplatten *d*—*d* stark genähert, parallel aufgestellt. Die Metallbelage *e*—*e* der Glasplatten sind mit Filzplatten *f*—*f* belegt und verteilen das aus den Rohren *h*—*i* aufgespritzte Kühlwasser über die Flächen der Platten. Die Luft wird bei *a* zwischen die beiden Elektroden eingeblasen und durch das

Fig. 74.

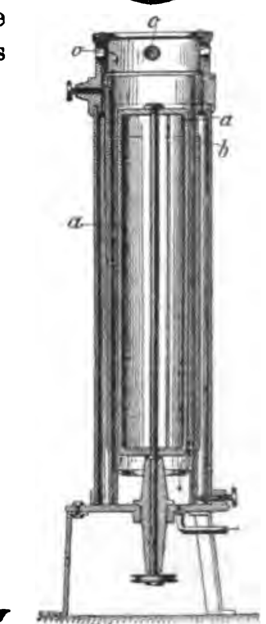


Fig. 75.

Rohr *c* einem Sterilisationsturm zugeführt. Der Pol *e*—*e* ist geerdet. *P* ist eine der bekannten einer Blitzschutzvorrichtung ähnliche Sicherung gegen Durchschlagen des App. beim Auftreten zu hoher Spannungen.

Derselbe konstruierte[3] einen Ozonisator zur Ozonisierung kleiner Luftmengen mit Wechselstrom von nicht mehr als 100 Perioden

1) Am. Pat. Nr. 742341; vgl. Peters Elektroch. Tech. 1903, 156.

2) Am. Pat. Nr. 733674; vgl. auch dessen Engl. Pat. Nr. 11128, 12193, 12521 von 1903 und Österr. Pat. Nr. 12963 von 1903.

3) El. World 42. 879; vgl. dessen Engl. Pat. Nr. 11129 von 1903, Am. Pat. Nr. 744096.

pro Sekunde. Der auf einer Achse drehbare Metallzylinder *a* (*s*—*d* Fig. 75) ist durch vertikale Schnitte in mehrere Sektoren zerlegt. Er bildet den einen, der Metallbelag *e* der konzentrischen Glasröhre *b* den andern Pol. *e* ist ebenfalls durch Vertikalschnitte in Sektoren zerlegt. Die Luft tritt bei *o* ein, durchströmt den engen Gasraum zwischen *a* und *b* und strömt unten aus.

Nach Electroch. Ind. **1**. 400 hat derselbe bei der Atmospheric Products Co. in Niagarafalls eine Versuchsanlage zur Wassersterilisierung errichtet, welche mit 50000 Volt arbeitet. Mit einer dauernden Leistung von 30—40 HP. sollen daselbst täglich 6000 cbm sterilisiert werden.

H. Pauling, Ozonapparat, siehe[1] und im nächsten Abschnitte.

A. Vosmaer, Ozonisator, Engl. Pat. Nr. 6642 von 1902 und Am. Pat. Nr. 754261; vgl.[2]

Salpetersäure und andere Funkenreaktionen.

Die Arbeiten von Bradley und Lovejoy und ihrer Gesellschaft, der Atmospheric Products Co., sind durch die Erfolge von dem durch seine elektrische Kanone weiteren Kreisen bekannt gewordenen Prof. Birkeland und seines Assistenten Sam Eyde überholt worden. Diesen ist es gelungen, mit einem elektrischen Pferdekraftjahr etwa 700 kg (wasserfreie) und salpetrigsäurefreie Salpetersäure zu erzeugen. Die Resultate wurden in einer in der Nähe von Christiania betriebenen Versuchsfabrik gewonnen und mit ihnen scheint die Erzeugung der Salpetersäure durch Funkenentladung in Luft aus dem Gebiete der frommen Wünsche und der Diskussionen in die Wirklichkeit zu treten. Das norwegische Patent der Erfinder, durch welches ihr Verfahren zum ersten Male der Öffentlichkeit bekannt wurde,

---

1) Peters, Electroch. Tech. **1903**, 146; Am. Pat. Nr. 739920 und 739921.

2) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 425; Jahrb. **9**. 447. — Nicht zugänglich waren dem Ref. folgende Vorschläge, auf die ihn Herr Erlwein freundlichst aufmerksam machte: R. Burns, Verbesserungen in Ozonapp. Engl. Pat. Nr. 173 von 1903. — R. W. Lennox und W. Defries, Verbesserte Ozonfabrikation. Engl. Pat. Nr. 1844 von 1903. — A. Rosenburg, Verbesserungen an Appp. zur Ozonisierung und Reinigung von Luft. Engl. Pat. Nr. 4548 und 4549 von 1903. — Chr. Wokes und Fr. H. Street, Verbesserter App. zur elektrischen Luftreinigung und Ozonerzeugung. Engl. Pat. Nr. 11128 von 1903. — J. F. Hoyne, Verbesserter Ozonisator. Engl. Pat. Nr. 12843 von 1903. — R. Fr. Wood-Smith, Verbesserter Ozonisator für Luft und andere Gase. Engl. Pat. Nr. 17885 von 1903. — E. G. Paul, Verbesserte Ozongewinnung. Nr. 27285 von 1903. — A. d'Arsonval, E. G. Gaiffle und G. Gallot, Verbesserter Ozonisator für Desinfektionszwecke. Engl. Pat. Nr. 27358 von 1903.

erschien im Dezember 1903. Ref. ist genötigt, die Besprechung dem nächsten Jahrbuche vorzubehalten, für welches das französische Patent vorliegt. Von den im folgenden zu erwähnenden Erfindern darf keiner Anspruch auf das Lob machen, welches man den beiden Norwegern nicht versagen kann. Sie haben deutlich erkannt, daß neben den chemischen Schwierigkeiten, welche mit diesem Gegenstande verknüpft sind, vor allem auch elektrische in Frage kommen. Die unendlich komplizierte Konstruktion der Amerikaner in Niagarafalls zeigt, daß dort der Kern der Sache nicht erfaßt wurde. Nun ist es freilich leicht, hinterher zu sagen, daß es die Vorgänger Birkelands und Eydes besser hätten machen können, aber wer sich mit dem Gegenstand eingehend beschäftigte, der konnte bald sehen, daß der Uhrmacherarbeit der Herren Bradley und Lovejoy weder Ggw. noch Zukunft beschieden war.

A. E. Kennely[1] macht einige philosophische Bemerkungen über den Wert elektrisch gewonnener Nitrate als Düngemittel: „The solution of the artificial food problem appears so remote, that we must remain content with our thousands of square miles of solar food-engine and our millions of peripatetic food-storing quadrupeds“.

D. Helbig erhielt eine direkte Synthese des Salpetrigsäureanhydrids, indem er einen elektrischen Strom durch flüssige Luft leitete[2]. Der Strom wurde durch einen Ruhmkorff erzeugt. Primär war ein Wehneltscher Unterbrecher eingeschaltet, die Spannung erreichte 3—4000 Volt. Es bildete sich viel Ozon, welches dem gleichzeitig gebildeten Anhydrid explosive Eigenschaften erteilte. Später wurde anstatt eines kontinuierlichen ein Wechselstrom von 42 Perioden angewandt. J war = 8 bis 9 Amp., V an den fast 2 mm voneinander entfernten Elektroden war etwa = 1000. Die Enden der Elektroden wurden ungeachtet der niedrigen Temp. in der kleinen violetten Flamme glühend. Dabei wurde die flüssige Luft trübe und es schieden sich grüne Flocken ab. Das aus 300 ccm flüssiger Luft erhaltene $^1/_2$ Gramm Anhydrid, ein schwach himmelblaues, bei — 111° schmelzendes Pulver, wurde rein erhalten, indem Vf. die flüssige Luft bei einem Drucke von 20 mm fortdestillierte; die zu einer blauen Fl. schmelzende Substanz zerfällt nach der Gleichung: $2N_2O_3 = N_2O_4 + 2NO$.

W. Muthmann und H. Hofer, Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme[3]. Die Vf.

1) El. World **41**. 18. 2) Chemikerz. **1903**. Rep. 262.
3) Ber. chem. Ges. **36**. 438; Z. Elektroch. **9**. 232.

untersuchten die Wirkung der Entladungsfunken eines Transformators, dessen Primärstrom bei 20 Volt und 25 Amp. 100 Polwechsel hatte. Sekundär wirkten 2000—4000 Volt und 0,05—0,15 Amp. zwischen zwei Platinspitzen. Die sich zwischen diesen einstellende Flamme hatte bei 1 cm Elektrodenentfernung eine Höhe von 1 cm, bei 4 cm Entfernung eine Höhe von 8 cm. Ozonbildung wurde neben der Stickstoffdioxydbildung nicht beobachtet. Die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Stickstoffdioxydes war von der Gschw. des durch die Flamme getriebenen Luftstromes und von der Flammengröße innerhalb gewisser Grenzen unabhängig. Die Beimengung von Halogenen beeinflußte die Resultate nicht. — Die Flamme läßt drei Zonen unterscheiden, deren obere eine Temp. von 900—1000°, deren mittlere 1400—1450° hat, während in den tiefsten Teilen die Temp. über 1800° liegt, was sich durch Versuche über die Diss. von CO_2 erweisen ließ. — Die Versuche ergaben, daß das erhaltene Gleichgewicht unabhängig vom Druck ist; die Konz. des Stickoxydes nimmt bei steigender Temp. zu. Bei kleinen Flammen ist die Stickoxydausbeute am größten, da diese am heißesten sind. Die Gleichgewichtsformel ergibt, daß man die besten Ausbeuten an Stickoxyd erhält, wenn man ein Gemisch gleicher Teile von Sauerstoff und Stickstoff verwendet. Die Rk. ist eine rein thermische. Da ein großer Teil der Energie zur Erwärmung der Luft verbraucht wird, so wird sich das Gegenstromprinzip vorteilhaft verwerten lassen. Komprimierte Luft gab erheblich bessere Ausbeuten. Der Elektrodenabstand muß jedoch in diesem Falle der schlechteren Leitf. der Luft halber bei 1 cm gehalten werden. In Luft vom Normaldruck ergaben sich vom Gesamtsauerstoff 3% mit Stickstoff verbunden.[1]

F. v. Lepel[2] teilte neue Beobachtungen über die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrische Entladung[3] mit. Er faßt seine Beobachtungen folgendermaßen zusammen: 1. Die Anode ist am besten eine Spitze, die Kathode eine Fläche. Oszillierende Entladungen reduzieren die Ausbeute. 2. Das Material der Elektroden ist von großer Wichtigkeit. 3. Die Dämpfe versch. Fll. wirken sehr abweichend, Wasser am wenigsten. Die meisten Stoffe, welche sonst Nitride bilden, verhalten sich hier indifferent. 4. Mit Ozon kann nicht ökonomisch gearbeitet werden. O ist als Hilfsgas vorteilhafter als H. 5. „Die größte Bedeutung für die Stick-

1) Vgl. hierzu F. Haber, Z. Elektroch. **9**. 382.

2) Ber. chem. Ges. **36**. 1251.

3) Jahrb. **4**. 112; Chem. Centr. **1**. 1169 (1903); desselben Buch gleichen Titels. Verlag von Julius Abel, Greifswald 1903.

stoffoxydation liegt in der Flamme selbst." Durch Zuführung von Sauerstoff in den Absorptionsraum könne man die Säurebildung vermutlich vergrößern.

F. Haber machte in seinem Bericht: Über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten Staaten ausführliche Mitteilungen über die Einrichtungen der Atmospheric Products Co., welche in den beiden letzten Bänden des Jahrbuches bereits eingehende Würdigung erfahren haben.[1]

J. v. Kowalski, von dessen Salpetersäureverfahren in den letzten Bänden des Jahrbuches ebenfalls die Rede war, erwähnte[2], daß er schon 1899 Beobachtungen über das Anwachsen der Ausbeuten mit der wachsenden Frequenz des Wechselstromes gemacht hatte. — Mac Dougall und Howles hatten pro Kilowattstunde 36 g Salpetersäure erhalten. Vff. und Moscicki erhielten mit einer Frequenz von 5—6000 Polwechseln pro Sekunde 43 g. Die relativen Ausbeuten steigen, wenn die Stromintensität im Flammenbogen sinkt. Auch die Länge des Bogens ist von Einfluß. Das Maximum der Ausbeute (52—55 g Salpetersäure pro Kilowattstunde und das Doppelte bei Hinzufügung von 50% Sauerstoff) ergab sich bei 50000 Volt, 0,05 Amp. und 6—10000 Polwechseln. Als Kondensatoren dienten bei Ausführung der Versuche Glasröhren, welche an beiden Begrenzungsflächen versilbert waren. Der Energieverlust in diesen beträgt nur 1%.

Ein Referat: Salpetersäure und Nitrate aus der Luft publizierte J. B. C. Kershaw.[3]

H. Pauling, Apparat zur Behandlung von Gasen.[4] Er nimmt als Elektrode ein Rohrende (Fig. 76), durch welches er Luft gegen die andere scheibenförmige Elektrode bläst. Der Luftstrom bekommt eine solche Richtung, daß er größtenteils mit der Funkenstrecke zusammenfällt, und die ganze Vorrichtung befindet sich in einem geschlossenen Kasten, welcher am besten in der Mitte der scheibenförmigen zweiten Elektrode mit einem Gasabführungsrohr versehen ist. — Eine weitere Anordnung desselben Vf. zeigt die Fig. 77 im

1) Vgl. auch Elektroch. Z. **10**. 110 und die Biographie von Ch. F. Bradley, Elektroch. Ind. **1**. 451 u. 386.

2) Bull. soc. int. d. Electriciens v. Juni 1903; El. World **42**. 231; Engl. Pat. Nr. 20497 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1297; Am. Pat. Nr. 324964; ebenda 637; Franz. Pat. Nr. 324825; Ind. Electroch. **40**. 68 (1903); Electroch. a. Metall. **3**. 295; Electroch. Ind. **1**. 462.

3) El. Rev. N. Y. **42**. 270.

4) Am. Pat. Nr. 739920 u. 21; Electroch. Ind. **1**. 592.

Längs- und Querschnitt. Von den beiden Polen ist der eine ein feststehender Stab, der andere eine Metallspirale über dem Umfange eines rotierenden, aus Isoliermaterial gebildeten Zylinders. Man kann sich leicht eine Vorstellung davon machen, welche Gestalt der Funken bei der Rotation des Zylinders annimmt und wie er von einem zum andern Ende des Stabes wandert. Die Luft wird aus einer Reihe

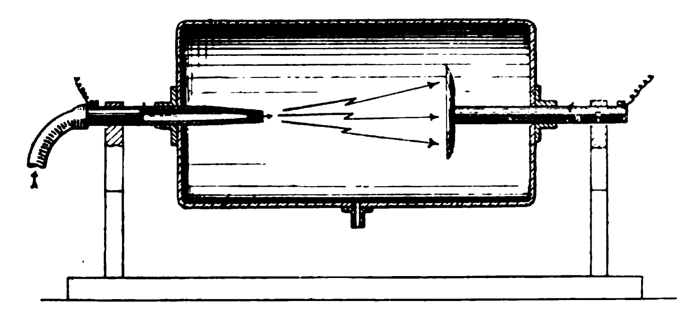


Fig. 76.

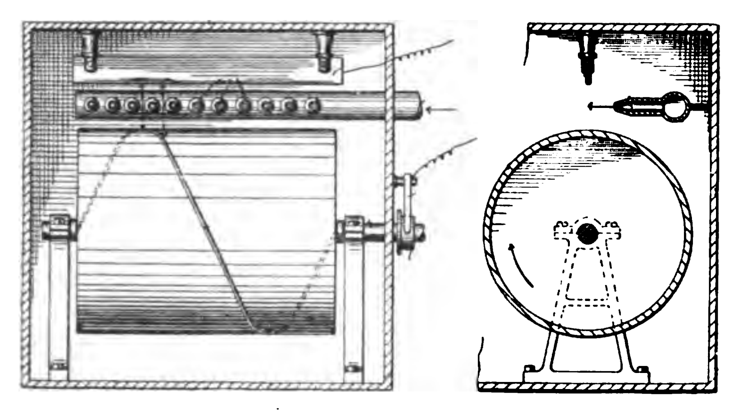


Fig. 77.

von Düsen, die zwischen den Elektroden seitlich angebracht sind, durch die Funkenstrecke hindurchgeblasen. — Derselbe[1], Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Luft. In einer feuerfest ausgemauerten Kammer wird Luft durch eine Reihe von zwischen Kohleelektroden gebildeten Lichtbogen auf eine zur Bildung von Stickoxyd hinreichende Temp. vorerhitzt. Sodann wird ein Gemisch aus Dampf und Luft oder ein solches aus Wasserstoff und Luft eingeblasen, bei dessen Verbrennung eine erhebliche Temp-steigerung erzielt wird. Die eintretenden Gase werden nach dem Regenerations-

1) Franz. Pat. Nr. 323760.

system vorgewärmt. Nach einem anderen Patent desselben Vf.[1] wird eine Mischung von Luft und Wasserdampf oder von Luft und „Gas" durch ein dünnes, poröses, auf die Dissoziationstemp. des Wasserdampfes erhitztes Rohr gedrückt. Der freie Wasserstoff diffundiert durch die Rohrwandung fort, während das zurückbleibende Sauerstoff-Stickstoffgemisch Stickoxyd bildet, welches in Salpetersäure übergeführt werden soll. Statt dessen kann man auch den Wasserstoff dadurch entfernen, daß man ihn mit Chlor vereinigt, um eine bei der in Betracht kommenden Temp. beständige Verbindung zu haben[2].

J. Schlutius, Verfahren und Apparat zur Behandlung von Gasen und Dämpfen mit elektrischer Funkenentladung[3]. Ref. kann aus der Besprechung dieses Patentes in Peters elektrochemischer Technik 1903, S. 98 keine wesentlichen Unterschiede gegen die vorher erwähnten von Pauling konstatieren. — Derselbe erzeugt ameisensaures Ammonium und Ammoniak[4], indem er eine Mischung von H, N und CO, z. B. Dowsongas, oder eine Mischung von Wassergas und Stickstoff bei Ggw. von Dampf und feuchtem Platin der dunklen Entladung aussetzt. Wird der Entladungsraum nicht gekühlt, so bildet sich nach der Gleichung

$$2N + 3H_2 + 2CO + 2H_2O = 2HCO_2NH_4$$

Ammoniumformat. Unter 80° C. entsteht dagegen Ammoniak.

Rasch empfiehlt[5] seine zur Lichterzeugung verwandten Elektroden aus Leitern zweiter Klasse als Elektroden bei der Funkenentladung zur Salpetersäurebildung mit der Begründung, daß sie überaus große Energiedichten gestatten und daß die sonst auftretenden reduzierenden Eigenwirkungen und Nebenerscheinungen vermieden werden.

C. W. Volney[6]. Bei 15 mm Elektrodenentfernung wurde ein (primärer) Strom von 8 Amp. und 8 Volt in einen Reaktionsraum von 1 l Inhalt durch Stickoxyd gesandt. Es bildete sich NO_2 nach der Gleichung: $2NO = NO_2 + N$. Als Resultat ergab sich, daß dieselbe elektrische Energie in 5 Minuten 2,73%, in 10 Minuten 3,3% und

---

1) Franz. Pat. Nr. 325244.

2) Identisch mit desselben Vf. Engl. Pat. Nr. 18427 und 21828 von 1902. Dem Ref. standen nur die erwähnten kurzen Auszüge aus den Franz. Pat. zu Gebote, welche immerhin ein klares Bild von den konfusen Vorstellungen des Vf. geben.

3) Engl. Pat. Nr. 2199 von 1903.

4) Engl. Pat. Nr. 2200 von 1903.

5) Dinglers Polyt. Journ. vom 25. April 1903; Z. Elektroch. 9. 162, s. a. ebenda 869.

6) Trans. Electroch. Soc. 3. 285 (1903).

in 20 Minuten 3,58 % NO in NO_2 und N verwandelte. Nach des Vf. Ansicht ist zu vermuten, daß die Ausbeute durch konstruktive Änderungen verbessert werden kann. Er hält es für unwahrscheinlich, daß die Erzeugung der Salpetersäure durch den elektrischen Funken in einem geschlossenen Raume zu einem praktischen verwertbaren Resultate führen werde. — Derselbe bespricht[1] die bekannten elektrochemischen Methoden der Salpetersäuredarst. (Lord Rayleigh, Crokes u. Lepel, Siemens u. Halske, Ostwald, Bradley u. Lovejoy, Mc. Dougall u. Howles).

Über die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak veröffentlichte W. Ostwald unter dem Titel „Eine Lebensfrage" einen Aufsatz im „Schwäb. Merk." vom 20. Mai 1903, über welchen man ein Referat in der Z. Elektroch. **9**. 485 findet[2].

Auf das im Jahrb. **9**. 452 besprochene Verfahren der Gebr. Siemens zur Beseitigung schädlicher Stickstoffdioxyddämpfe ist das Franz. Pat. Nr. 324052 erteilt worden.

Sonstige Funkenreaktionen. J. Grußkiewicz, Über eine neue Cyanwasserstoffdarstellung auf elektrochemischem Wege. Er erhielt aus einem Gemisch von CO, N und H im Funken HCN. Bei Erhöhung des CO-Gehaltes des Gases von 38 auf 50 % verzehnfachte sich die Menge des HCN. Ein Gemisch von 51,88 % CO, 30,93 % N, 17,19 % H enthielt nach der Funkenbehandlung 0,4 % HCN. Nach Ansicht des Vf. beruht die Synthese auf der Reduktion des CO, „wobei der Kohlenstoff in dampfförmigem Zustande sich mit freiem Wasserstoff und Stickstoff verbindet". Das CO kann durch CO_2 ersetzt werden. Das erwähnte Gasgemenge ist z. B. im Wassergas oder Mischgas enthalten; die technische Darst. von Cyaniden auf diesem Wege gehört also nicht zu den Unmöglichkeiten[3].

M. Hazard-Flamand, Verfahren und Apparat zur Entfernung brennbarer Gase aus Sauerstoff[4]. Das durch H usw. verunreinigte Gas wird durch ein Rohr geleitet, in welchem eine elektrisch zur Rotglut erhitzte Platinspirale sich befindet. Derselbe und Pallandre ließen sich einen App. für die Elektrolyse absolut reiner Gase patentieren[5]. Das Patent enthält einige Abänderungen

1) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 780.

2) Über desselben Kontaktverfahren s.: J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 93; Franz Pat. Nr. 317544; Engl. Pat. Nr, 698 von 1902; Z. Elektroch. **9**. 867.

3) Vgl. Jahrb. **9**. 453, O'Neill.

4) Franz. Pat. Nr. 324214.

5) Franz. Pat. Nr. 280375.

und Vereinfachungen des im Engl. Pat. Nr. 12765 von 1898 beschriebenen App., auf welches Ref. verweisen muß[1].

P. Austin Lidbury berichtete[2] über gemeinsam mit D. L. Chapman ausgeführte Untersuchungen über Funkenentladungen durch Wasserdampf. Die von Perrot 1861 ausgeführten Versuche schienen zu bestätigen, daß die Zers. der Gase der Elektrolyse einer Fl. ähnlich sei. Dies erwies sich als irrig, denn die in einer Entladungsröhre zersetzten Wasserdampfmengen waren viel größer, als die in demselben Stromkreise mit einem Voltameter erhaltenen. Ferner sammelte sich der Wasserstoff an der Anode und Kathode, der Sauerstoff in der Mitte der Röhre. Thomson hat eine Erklärung für diese Erscheinung gegeben.

A. Becker isolierte Argon durch Überführung des N der Luft in Stickoxyde. Die Menge der entstehenden Salpetersäure ist der Länge des Funkens proportional und um so größer, je enger der Entladungsraum ist. Um die Zers. der gebildeten Stickoxyde zu verhindern, muß die Gschw. des Gasstromes den Dimensionen des App. genau angepaßt sein. Vf. erzeugte wegen der Schwierigkeit der Isolation des angewandten 30000 Volt-Transformators vier Einzelfunken in Hintereinanderschaltung, mit welchen in der Stunde 8 l eines Gemisches aus gleichen Teilen Luft und Sauerstoff zur Absorption gebracht wurden[3]. — Bezüglich der Gewinnung von Argon sei nebenbei folgendes bemerkt: Man sollte erwarten, daß bei der zwecks Darst. von Calciumcyanamid angewandten Rk., der Absorption von Luftstickstoff durch Calciumcarbid, Argon unabsorbiert bliebe. Herr Dr. A. R. Frank, Charlottenburg, welcher diese Rk. bekanntlich in sehr großem Maßstabe ausführt, teilte dem Ref. freundlichst mit, daß er aus Argon bestehende Reste wider Erwarten nicht hat beobachten können; Argon scheine also auf Carbid einzuwirken.

Kohlenstoff, Graphit, Diamant, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff.

Kohlenstoff. Berthelot[4] untersuchte die Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs, welcher bei niedriger Temperatur in einer Glühlampe verdampft und dabei den bekannten schwarzen Anflug der Birne bildet. Er enthält weder Graphit noch Diamant, sondern nur amorphen Kohlenstoff, während sich im Lichtbogen Graphit bildet. Die benutzten Kohlefäden selbst

1) J. Soc. Chem. Ind. **1899**. 691.
2) Trans. Electroch. Soc. **4**. 137 (1903); Chemikerz. **1903**. 1083.
3) Z. Elektroch. **9**. 600. 4) C. r. **137**. 589.

wurden durch Säuren entascht. Das zurückbleibende Kohlepulver erwies sich ebenfalls als graphit- und diamantfrei. Vf. folgert, daß Kohlenstoff schon bei 1200—1500° merkliche Dampfspannung besitze. Bei der Verdampfung zerlegen sich die komplexen Moleküle des Kohlenstoffs in einfache. Die Spektralanalyse beweist, daß der Kohlenstoff in Gasform sich im einfachen Zustande befindet. Aus den Siedepunkten einfacher Kohlenstoffverbb. und aus der Stellung des Kohlenstoffs in der Reihe der Elemente folge, daß er im normalen Zustand bei gewöhnlicher Temp. ein permanentes Gas wäre, dessen Siedepunkt zwischen dem des H und dem des O läge, dieses Gas gelange aber nicht zur Beobachtung, weil sich seine Moleküle augenblicklich polymerisieren[1].

Ch. M. Hall, Verfahren zur Reinigung des Kokes von Kieselsäure[2]. Er mischt den gepulverten Koks mit Fluornatrium, Kryolith oder Flußspat und einem geeigneten Bindemittel, preßt ihn in Formen und erhitzt ihn im elektrischen Ofen, indem er die Kohlestücke, voneinander isoliert, um einen leitenden, hocherhitzten Kern anhäuft. Auf diese Weise erhielt Hall aus einer Kohle mit 4,4 % Asche eine solche mit 3,5 %, welche sich zu Elektroden gut eignete[3].

---

1) Nach dem Referat Chem. Centr. 2. 1160 (1903). — Ref. hält die Beobachtung des Vf. nicht für einwandsfrei. Es ist jedermann bekannt, daß die Glühlampenfäden vor ihrer Fertigstellung in einer Atmosphäre von Kohlenwasserstoffen geglüht werden, und es ist sehr wahrscheinlich, daß die Fäden, wenn auch nur sehr geringe Mengen, Kohlenwasserstoffe enthalten, die beim Brennen der Lampe teils verflüchtigt, teils zersetzt werden und sehr wohl die Bildung des schwarzen Anfluges veranlassen können. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht auch der Umstand, daß die Glühlampen sich entsprechend der Qualität des Kohlefadens bei Stromdurchgang ganz verschieden verhalten; es gibt Lampen, die nach 50 Brennstunden eine starke Schwärzung der Birne zeigen, während andere gleicher Wattzahl, deren Fäden während der Fabrikation länger ausgeglüht wurden, noch nach 500 Brennstunden klar bleiben. Ferner zerstäubt bekanntlich der Faden einer Glühlampe unter dem Einflusse einer ihm bei Stromdurchgang erteilten Ladung. Die „Dampfspannung" des Kohlenstoffs in der Glühlampe kann also ganz verschiedene Ursachen haben.

2) Zum Zwecke der Darstellung reiner Kohleelektroden für die Aluminiumfabrikation. Am. Pat. Nr. 733389.

3) Ref. muß gestehen, daß ihm dieses Patent etwas verdächtig vorkommt. Ob man Kohle mit 4,4 % oder mit 3,5 % Asche hat, ist unwesentlich, auch dann, wenn, wie im vorliegenden Falle, nach der Behauptung Halls der SiO_2-Gehalt wesentlich reduziert wird. Es scheint vielmehr, als sei mit dem Patent ein Weg eröffnet, das Verfahren Achesons zur Graphitdarstellung zu umgehen. Der Ofen Halls ist gewiß ein anderer, als der Achesons; die zur Graphitbildung nötige Temp. kann man aber natürlich auch mit einem Ofen, wie Hall ihn beschreibt, bekommen.

Graphit. F. A. J. Fitzgerald berichtet[1], daß die Produktion von Acheson-Graphitelektroden 1902 weniger umfangreich war, als im Vorjahre, da weniger neue Werke eingerichtet wurden. Er wiederholt die lange bekannten Vorzüge des Graphits als Elektroden und betont seine Wid-fähigkeit gegen das Verbrennen auch beim Erhitzen auf sehr hohe Tempp. Er beschreibt die bereits früher erwähnte Methode zum Graphitieren von Elektroden, welche darin besteht, daß man zwischen sie ein Material von großem elektrischen Wid. einfügt. Dann geht Fitzgerald auf die ebenfalls schon bekannte Methode der Graphitierung von Kohlenstoff durch Metall-, insbesondere Eisendämpfe ein. Eine wesentliche Zunahme zeigt die Verwendung des Kunstgraphits statt Naturgraphit für Anstrichzwecke und in Trockenbatterien, ebenso zu Schmierzwecken (Flockengraphit). Man soll ihn ferner benutzen können, um die gelegentlich vorkommende Selbstentzündung brisanter Sprengstoffe zu vermeiden. Wenn man nämlich die Körner des Pulvers in geeigneter Weise mit Graphit bedeckt, so treten die statischen Ladungen nicht mehr auf, welche nach Fitzgerald zu Funken mit Explosionen beim Reiben der Pulverkörner führen können. — Derselbe gibt[2] ein kritisches Resümee über die Arbeiten von Despretz, Berthelot, Moissan und Acheson. Bei der Graphitierung steigt die Dichte des Kohlenstoffs von 1,9 auf 2,2, die Leitf. auf das Vierfache (Lincoln). Die Reinheit des so gewonnenen Graphits ist größer als die des Ausgangsmateriales, denn bei der hohen Temp. verflüchtigt sich ein Teil der Verunreinigungen. Fitzgerald konstatiert (was längst bekannt), daß die Publikationen über Graphit keine rechte Übereinstimmung zeigen. Aus den Arbeiten Berthelots und Achesons scheint sich zu ergeben, daß zwar alle wahren Graphite Graphitoxyd bilden, daß jedoch nicht alle Graphitoxyd bildenden sog. Graphite einen für praktische Zwecke geeigneten Graphit darstellen. Es empfehle sich eine Revision der Nomenklatur der Graphitarten zur Beseitigung der Unklarheiten, die dadurch entstanden sind, daß alle möglichen Sorten Graphit, künstlicher, harter, weicher, ja sogar gemahlene Retortenkohle unter dem Namen Graphit in den Handel kommt. — Die Produktion an Kunstgraphit betrug 1902 etwa 1400 t[3].

F. Haber besprach[4] die Verwendung des Achesongraphits.

Die Graphiterzeugung im allgemeinen und die der Acheson-Comp. im besonderen besprach F. Foerster in einem recht inter-

---

1) Eng. Min. J. 75. 484 (1903).
2) El. World 41. 165, Ref. aus The Franklin Institution, Nov. 1902.
3) Vgl. Electroch. Ind. 1. 282. 4) Z. Elektroch. 9. 379.

essanten und ausführlichen Referat[1]. Ref. will bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, zu bemerken, daß, wie ihm eine längere Erfahrung gezeigt hat, die Graphitelektroden Achesons sich bei der Chloralkalielektrolyse in ihren äußeren Teilen überaus viel widerstandsfähiger zeigen, als im Innern. Diese Bemerkung bezieht sich auf die 10—15 cm dicken Originalelektroden der Acheson Co. Das wird begreiflich, wenn man sich des Vorganges der Fabrikation erinnert. Die Sache liegt wohl so, daß die äußeren Partien jeder Elektrode länger und intensiver erhitzt und graphitiert werden, als die inneren[2].

Diamant. R. v. Haßlinger und J. Wolff[3] wiesen an der Hand zahlreicher Versuche nach, daß die Entstehung von Diamanten aus Silikatschmelzen kein einfacher Lsg- und Kristallisationsvorgang ist, sondern auf intermediärer Carbidbildung beruhe. Der Einfluß verschiedener Stoffe auf die Bildung von Diamanten in solchen Schmelzen wurde untersucht.

C. L. Durand versuchte nach dem Vorgange Moissans künstliche Diamanten darzustellen[4]. Er erzeugte einen Lichtbogen von 350 Amp. bei 600 Volt durch 3—6 Minuten in einem Kohletiegel von 10 cm Durchmesser und 7,5 cm Höhe, welcher 200 g mit Holzkohle überdecktes Eisen enthielt. Der Tiegel stand in der Höhlung eines Kalksteinblockes auf einer Magnesiaunterlage. Der Tiegel wurde rasch in kaltes Wasser gebracht, so daß die Schmelze sich plötzlich zusammenzog und den Kohlenstoff unter hohen Druck brachte[5]. Bei Abkühlung in Eisenfeilspänen (bei geringerem Druck) ergaben sich gefleckte Diamanten, in geschmolzenem Blei klare und glänzende Diamanten. Noch besser waren die Resultate, wenn die Masse in einen in Wasser stehenden Eisenzylinder gegossen wurde.

P. Rohland hat in einer wichtigen Abhandlung Über einige geologische Reaktionen, auf die wir den Leser verweisen müssen, die Frage der Diamantbildung erörtert[6].

H. Niewerth beobachtete die Ausscheidung von Kohlenstoff in der Kristallform des Diamanten beim Zusammentreffen von Quecksilberdampf mit Schwefelkohlenstoff[7].

1) Chem. Ind. **26**. 86.

2) Über die Graphitproduktion s. noch Chemikerz. **1903**. 229; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 829; Z. angew. Chem. **1903**. 635.

3) Chemikerz. **1903**. 757; Chem. Centr. **1903**. II. 1267; vgl. Jahrbuch **9**. 458.

4) El. Rev. N. Y. **42**. 922; Peters Elektroch. Techn. **1903**. 96.

5) Diese Anschauung Moissans hat sich, wie bekannt, unterdessen als irrig erwiesen. Vgl. C. Combes, Chem. Centr. **1903**. II, 1410.

6) Chemikerz. **1903**. 343; im übrigen sei auf die im Jahrbuch **9**. 458 besprochenen Arbeiten verwiesen.

7) Chemikerz. **1903**. 124.

Schwefelkohlenstoff. Über den Taylor-Ofen, welcher in den letzten Bänden des Jahrbuches mehrfach Erwähnung gefunden hat, ist im Berichtsjahre folgendes publiziert worden: E. R. Taylor ref. auf der 10. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft über die Darstellung von Kohlenbisulfid im elektrischen Ofen[1]. — F. Haber berichtete ausführlich über die Fabrik Taylors in Penn Yan. Taylor hat seinen Ofen 17 Monate ununterbrochen im Betriebe gehalten. Die Ausbeute auf 1000 kg Sekundaschwefel betrug 1000 kg CS_2. An Holzkohle wurden 24 % des letzteren gebraucht. Haber gibt neben einer genauen Beschreibung auch die Größenverhältnisse des Taylor-Ofens. — Ein ausführliches Referat über den Taylor-Ofen s. in der Chemikerz. **1903**. 434[2].

Kohlenstoffchloride. W. v. Bolton hat seine Versuche über direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff[3] fortgesetzt. Er fand[4], daß, falls der in der Chloratmosphäre erzeugte Lichtbogen in einem kleinen Gefäße von etwa $1/2$ l Inhalt wirkte, die Bildung von Hexachlorbenzol reichlicher wurde. Die Analyse ergab mit der Formel C_6Cl_6 übereinstimmende Zahlen. — Die Soc. anon. d'études électrochim. beschäftigt sich in ihrem Franz. Pat. Nr. 320269 mit einem ähnlichen Gegenstande: Zersetzung von Kohlenstoffchloriden in Chlor, Kohle und andere Kohlenstoffchloride. Flüssiger oder gasförmiger CCl_4 wird in einem Glasgefäß zwischen Platiniridiumelektroden mit dem Lichtbogen behandelt. Es resultiert Chlor und eine Mischung verschiedener flüssiger Kohlenstoffchloride, daneben natürlich fein verteilter Kohlenstoff.

Die Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs zur Fettextraktion steigt von Jahr zu Jahr. Dépierre hat für dessen billige Darst. einen Preis vorgeschlagen. Die Konsumsteigerung ist namentlich in England bemerkbar. Hieran kann die abfällige Kritik von G. Freyß und Göhring[5] nichts ändern.

---

1) Z. Elektroch. **9**. 679.

2) S. a. die Abhandlung E. R. Taylors in Trans. Electroch. Soc. **2**. 185 (1902): Einige Fortschritte beim Arbeiten in geschlossenen und kontinuierlichen elektrischen Öfen; F. C. Perkins: Die elektrischen Taylor-Öfen in Penn Yan, Elektroch. Z. **9**. 238; J. B. C. Kershaw, El. Rev. N. Y. **42**. 337; s. a. Ind. électroch. **1903**. 25; Electroch. a. Metall. **3**. 200 (mit einigen neuen Abbildungen aus den Patenten Taylors). Das Am. Pat. Nr. 706128 (Jahrbuch **9**. 460) ist identisch mit Taylors Franz. Pat. Nr. 324409.

3) Jahrbuch **9**. 460.

4) Z. Elektroch. **9**. 209.

5) Chemikerz. **1903**. 1137.

F. J. Machalske[1] erhitzt elektrisch 1 t Koks, 4 t Kochsalz und 2 t Quarz, um CCl_4 zu erhalten. Um gleichzeitig CCl_4 und S_2Cl_2 darzustellen, erhitzt man Koks, Kochsalz, Quarz und Schwefel „auf die nötige Temp.“ Die Fig. 78 zeigt den elektrischen Ofen, in welchem er diese Operation ausführen will. Durch das unterste Elektrodenpaar wird die Beschickung aus Quarz und Kochsalz erhitzt, wobei in Ggw. des darüberliegenden „Kokes, der auf die Vereinigungstemp. erhitzt ist“, Kohlenstoffchloride entstehen, welche, bevor sie den Ofen verlassen, noch einmal der Wirkung eines Lichtbogens unterworfen werden. Nach der Vorstellung des Erfinders treibt Kieselsäure aus geschmolzenem Kochsalz Chlor aus, das sich mit dem Kohlenstoff vereinigt. Die versch. Chloride sollen durch Änderung der Zus., der Beschickung oder der Zahl der über der Beschickung erzeugten Lichtbögen erhalten werden[2]. — Zwei weitere Patente desselben Vf.[3] beschäftigen sich mit der Darstellung von Siliciumchloriden, Salzsäure und Alkalihydroxyden[4] und der Darstellung von Kohlenstoffchloriden und Silicium. Das Verfahren zur Darst. von Siliciumchloriden besteht darin, daß man ein Gemisch von Siliciumoxyd (1 Teil) und Natriumchlorid (4 Teile) unter Verwendung von Siliciumelektroden elektrisch auf eine Temp. erhitzt, die dazu genügt, daß die Substanzen unter Erzeugung eines Siliciumchlorides (Siliciumtetrachlorid) aufeinander einwirken. Um Salzsäure herzustellen, erhitzt man ebenfalls ein Gemisch aus Siliciumoxyd und Alkalichlorid wie vorher und bringt das entstandene Siliciumchlorid mit Wasser zusammen. Das zurückbleibende Siliciumoxyd verwendet man als Teil einer neuen Charge für die Darst. von Siliciumchlorid. Das Verfahren zur Darst. von Salzsäure und Natriumhydroxyd besteht im Erhitzen eines Gemisches aus Siliciumoxyd und Alkalichlorid, wie es oben angegeben ist. Das entstehende

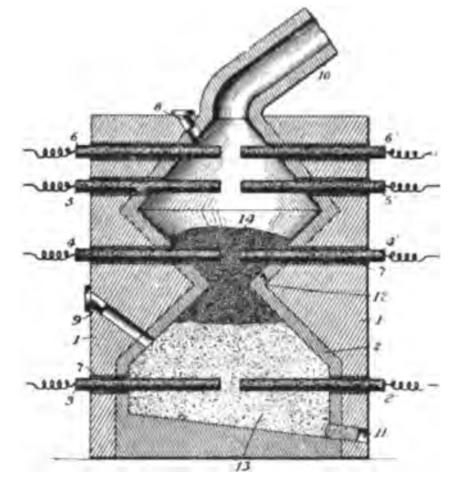


Fig. 78.

1) El. World **42**. 389, 766, 971, Am. Pat. Nr. 737123 und 742340; Elektroch. Z. **10**. 266. Vgl. Jahrbuch **8**. 434.

2) Vgl. Electroch. Ind. **1**. 504, 588.

3) Chemikerz. **1903**. 1258.

4) Am. Pat. Nr. 745966.

Siliciumchlorid und Alkalioxyd behandelt man getrennt mit Wasser. — Um Kohlenstoffchloride darzustellen, erhitzt man eine Substanz, welche Kohlenstoff enthält, und ein Siliciumchlorid in einer Atmosphäre, die nicht oxydierend wirkt und wasserfrei ist, elektrisch auf eine Temp., die genügt, um die Verb. des Kohlenstoffs mit dem Chlor des Siliciumchlorids herbeizuführen. So läßt man z. B. Kohlenstoffdisulfid und ein Siliciumchlorid aufeinander reagieren. Durch Reduktion des dabei entstandenen Siliciumsulfides, indem man es in Ggw. von Kohle erhitzt, erhält man Silicium. Man kann auch so verfahren, daß man ein Gemisch aus Siliciumoxyd und einem Alkalichlorid auf eine Temp. erhitzt, welche ausreicht, um ein Siliciumchlorid und ein Alkalioxyd entstehen zu lassen. Dieses Siliciumchlorid mischt man mit einer Kohlenstoffverb. und erhitzt. Dadurch erhält man ein Kohlenstoffchlorid.

Antimon, Arsen, Phosphor.

Antimon. Das bereits im Jahrbuch **9.** 461 charakterisierte Verfahren zur Antimongewinnung von Izard wird in der Ind. électroch. von 1903, 11 besprochen.

J. P. van der Plög, Antimonlaugerei[1]. Ungelöschtes Kalkpulver wird mit feingemahlenem Antimonerz gemischt und je nach dem Antimongehalt des Erzes mehr oder weniger Calcium- oder Magnesiumsulfid oder Polysulfid hinzugegeben. Bei Ggw. von Wasser geht alles Antimon als Calcium- oder Magnesiumdoppelsulfid in Lsg. Der Ätzkalk wirkt so, daß das Antimon vollkommen gelöst wird, wobei sich llsl., in bezug auf den Schwefelgehalt niedrige Doppelverbb. des Antimons mit Calcium oder Magnesium bilden, welche den besten Elektrolyten für die Absch. des Antimons darstellen, wenn man nicht vorzieht, durch Säuren Antimonsulfid niederzuschlagen. Die von Antimon durch Elektrolyse befreiten Laugen werden nach Zusatz neuer Mengen Kalk oder Sulfiden von Kalk oder Magnesium von neuem zur Laugerei benutzt.

Arsen. Über den Ofen Westmanns, welcher im Jahrbuch 8. 437 und 544 besprochen wurde, berichtet von neuem J. B. C. Kershaw[2].

Phosphor. R. K. Duncan, Apparat und Verfahren zur Darstellung von Phosphor[3]. Man erhitzt Phosphate in einer Wasserstoffflamme und unterwirft sie dann der zersetzenden Wirkung

1) D. R. P. Nr. 138198. 2) El. Rev. N. Y. **42.** 367.
3) Am. Pat. Nr. 733017, 733316 und 733317.

des elektrischen Stromes, wonach die so erzeugten Phosphide in einem vorher mit Wasserstoff gefüllten Gefäß mit Wasser behandelt werden. Der entstehende Phosphorwasserstoff wird nach dem Trocknen durch Hitze oder durch den elektrischen Funken „dissoziiert“.

T. Parker, Elektrische Phosphorerzeugung[1]. Zur Entfernung der Tonerde werden Phosphate mit Schwefelsäure behandelt; dann wird ein alaunbildendes Sulfat zugesetzt, der Alaun durch Kristallisation entfernt. Die restierende Flüssigkeit wird mit Kohle gemischt, eingedampft und im elektrischen Ofen zur Absch. des Phosphors erhitzt.

G. Gin, Behandlung von Calciumphosphat zwecks Erzeugung von Eisenphosphid und anderen Metallphosphiden[2]. Die Phosphate werden im elektrischen Ofen, gemischt mit Eisen, Kohle und Quarz oder Pyrit oder einer anderen Substanz, welche eine bei der Rk-temp. beständige Calciumverb. bildet, erhitzt. Man erhält auf diese Weise Ferrophosphor. Phosphorkupfer kann analog erzeugt werden[3].

Über die Phosphorproduktion der Oldbury Chem. Comp. siehe[4].

R. Escales benutzt die Metalle der seltenen Erden als Reduktionsmittel zur Darst. von Metallen und Metalloiden aus ihren O-S- und Halogenverbb. Zu dem Zwecke wird zunächst das Cer aus dem Gemenge der Erden durch partielle Elektrolyse zum größten Teil entfernt und dann das aus Lantan- und Didymoxyd bestehende Gemenge im Schmelzflusse für sich oder in Kryolith gelöst elektrolysiert. Zur Reduktion verwendbar sind auch, entweder für sich allein oder mit Phosphiden gemengt, die Carbide der seltenen Erdmetalle (vgl. Döllner, Jahrbuch 8. 462). Die Phosphide erhält man beim elektrischen Schmelzen der Phosphate mit Kohle. In ähnlicher Weise wie Metalle können auch Metalloide, insbesondere Phosphor, auf diese Art aus ihren Verbb. isoliert werden.

Baryt, Zirkon.

Baryt. F. Haber[5] berichtet über die im Jahrbuch **9**. 464 bereits beschriebene Fabrik der United Baryum Co. Die Ausnutzung des Schwerspates erfolgt so weit, daß 90 % vom Baryum des Rohmaterials in den Endprodukten, Hydrat und Karbonat sich wieder-

1) Engl. Pat. Nr. 16862 von 1902.
2) Franz. Pat. Nr. 320258; Ind. électroch. **1903**. 22.
3) Vgl. Franz. Pat. Nr. 316772; J. Soc. Chem. Ind. **1902**. 1541.
4) El. World **41**. 20; Electroch. a. Metall. **3**. 230; Ind. électroch. **1903** **8**.
5) Z. Elektroch. **9**. 380.

finden. Das ist also eine viel bessere Ausnutzung, als sie sonst auf dem rein chemischen Wege über BaS erreicht wird, wobei mehr als 20 % des Rohmaterials verloren gehen. Der Vf. fügt seiner Abhandlung, auf die der Ref. im übrigen verweisen muß, die Bemerkung hinzu, daß der Betrieb dieser Fabrik neuerdings eingestellt worden sei. Auch in El. World **41**. 292 wird über die finanziellen Mißerfolge des Unternehmens gesprochen, „dessen Patente einen rein spekulativen und unbestimmbaren Wert haben". — Das ist nicht auffällig, denn wenn schon bei uns das Baryumhydroxyd einen nur kleinen Absatz hat, so ist er in Amerika noch beschränkter. Die Zuckerindustrie, welche zeitweise große Mengen absorbierte, ist teils durch veränderte Betriebsmethoden, teils durch Gesetz[1] in ihrer Aufnahmefähigkeit für Barytsalze stark zurückgegangen. Andere Abnehmer kommen für die Fabrikation des Baryts im Großen vorläufig nicht in Betracht und die in enormem Maßstabe verbrauchten Salze des Baryums, BaS, $BaCl_2$ und $BaSO_4$ neben wenig $BaNO_3$ lassen sich auf rein chemischem Wege so billig darstellen, daß vorderhand auch nicht die geringste Hoffnung auf eine Vergrößerung des Konsums von Baryt aus dem elektrischen Ofen besteht. Die von Bradley, Frank u. a. vorgeschlagenen Methoden zur Darstellung von BaO bezw. BaO_2 aus $BaCO_3 + BaC_2$ oder aus $Ba(OH)_2 + BaC_2$ können eine erhebliche Verarbeitung von Schwerspat im elektrischen Ofen ebenfalls nicht gewährleisten, denn einmal hat sich herausgestellt, daß zur störungsfreien Fabrikation von H_2O_2, soweit sie von BaO_2 ausgeht, trotz aller gegenteiligen Behauptungen, immer noch das aus dem Nitrat gewonnene BaO das einzig geeignete Ausgangsmaterial darstellt, und andrerseits scheint es, als ob die nach Merck neuerdings als außerordentlich bequem erkannte Gewinnung des H_2O_2 aus Na_2O_2 bei dem sinkenden Preise des Natriums die Fabrikation des BaO_2 aus der Welt schaffen wird.

Nach Ch. S. Bradley[2] wird zur Herstellung von porösem Baryumoxyd Baryumcarbid mit Baryumhydroxyd in einem geeigneten Ofen im mol. Verhältnis bis auf eine genügend hohe Schmelztemp. erhitzt. Sind alle Kohlenwasserstoffe entfernt, so bleibt als Rückstand ein besonders poröses Baryumoxyd, welches sich sehr gut zur Darst. von Baryumsuperoxyd eignen soll. — Wenn man sich der Notiz aus dem Jahrbuch **9**. 490 erinnert, so muß man bezweifeln, ob das auf die beschriebene Weise entstandene BaO genügend rein für die Darst. von BaO_2 ist. Man muß annehmen, daß der Kohlen-

---

1) Jahrb. **9**. 464. 2) D. R. P. Nr. 142051; Zus. zu Nr. 125936.

stoff des BaC_2 nicht vollkommen als Kohlenwasserstoff entweicht. Ein Teil wird als solcher, ein Teil in Form hochmol. Kohlenwasserstoff zurückbleiben. Nach Jahrb. **9.** 490 bedarf es für die beschriebene Rk. überdies wohl einer Temp. von nahe an 1200°; das ist für die Produktion von porösem BaO aber schon zuviel. Das BaO aus $BaNO_3$ ist ja bisher nur deshalb das einzig brauchbare, weil $BaNO_3$ bereits bei sehr niedriger Temp. vollkommen zersetzt wird, bei welcher man wirklich ein außerordentlich poröses BaO erhält.

Das Am. Pat. Nr. 737740 von Ch. B. Jacobs und der United Baryum Co. beschreibt zwecks Darst. von Baryumsulfat und Ätznatron nur eine Kombination des bekannten Verfahrens derselben Gesellschaft (BaC_2 aus $BaSO_4$ im elektrischen Ofen) mit der Behandlung von Na_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ zwecks Gewinnung von Ätznatron.

Nach Società industriale elettrochimica di Pont St. Martin[1], Herstellung von Baryumhydroxyd, wird $BaSO_4$ durch Kohle in BaS und dessen Lsg. durch CO_2 in $BaCO_3$ übergeführt. Letzteres soll im elektrischen Ofen unter Zuführung von Kohle in BaC_2 und dieses durch Behandlung mit Wasser in das Hydroxyd übergeführt werden. Die Gesellschaft begründet diese Arbeitsweise mit der Behauptung, daß auf keine andere Weise die Entfernung allen Schwefels aus dem Schwerspat ökonomisch gelinge[2].

Zu der im Jahrbuch **9.** 465 beschriebenen Darst. von Baryt nach Brochet und G. Ranson sei noch folgendes bemerkt: Falls man ein Diaphragma verwendet, so diffundiert das BaO reichlich in den Anolyten; da es aber ohne Wirkung auf die außerordentlich löslichen Polysulfide ist, so kristallisiert es beim Abkühlen aus, so daß man es gewinnen kann. Der Anolyt kann durch Sättigung mit BaS regeneriert werden; die in der konz. BaS-Lsg. unlsl. Polysulfide fallen aus und lassen sich somit entfernen. Am besten eignen sich Tempp. von 60—65°. Es ließen sich im übrigen dieselben Tatsachen wie bei der Elektrolyse des Natriumsulfides feststellen, d. h. in verd. Lsg., Bildung von Schwefel, Sulfit, Hyposulfit, Sulfat, nur setzen sich die Produkte, da sie hier unlsl. sind, auf der

---

1) Franz. Pat. Nr. 324609; vgl. Jahrb. **9.** 464.

2) Vgl. L'ind. électroch. **1903.** 41. Hiernach soll sich auch die Fabrica di carburi e derivati in Foligno mit der Überführung von $BaCO_3$ in BaC_2 beschäftigen. Die Öfen sollen nach den Vorschlägen von Levy, Garelli und der Società italiana di forni elettrici gebaut sein. Sie sind mit beweglicher Sohle ausgestattet, und die frische Beschickung wird ihnen durch ein vertikal stehendes Rohr von oben her zugeführt. Dieses ist von einem konzentrischen weiten Rohr umgeben. Durch den zwischen beiden verbleibenden Zwischenraum entweicht das Kohlenoxyd.

Anode ab. In konz. Lsg. scheidet sich S, $Ba(OH)_2$ und H_2 ab. Der S löst sich im überschüssigen Sulfide zu Polysulfiden, $Ba(OH)_2$ bleibt in Lsg. Die Bildung eines Oxydationsproduktes ließ sich nicht feststellen. Die Polysulfide werden unter Bildung von H_2S reduziert, welcher mit $Ba(OH)_2$ BaS zurückbildet. Man erhält so zwei umgekehrt verlaufende Rkk., welche durch die Gleichung:

$$Ba(OH)(SH) + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 + H_2 + S$$

wiedergegeben werden[1].

Zu dem im Jahrbuch **9.** 464 erwähnten Verfahren Bouviers s.[2]

F. Jahn und Harrison Bros u. Co.[3] unterwerfen zur Herst. der Hydroxyde von Alkalien und alkalischen Erden ihre Sulfide in wäss. Lsg. der Elektrolyse in Ggw. einer ausgedehnten, porösen Anodenmasse aus einem Material, dessen Sulfid physikalisch und chemisch der Einwirkung des Elektrolyten Widerstand leistet. Zur Gewinnung von $Ba(OH)_2$ elektrolysiert man eine BaS-Lsg. mit einer Anodenmasse aus fein verteiltem Eisen.

G. Gin, Verfahren zur Herstellung von Siliciumeisen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien[4]. Alkali- oder Erdalkalisilikat wird mit Kohle und Eisenoxyd im elektrischen Ofen erhitzt, wobei sich Ferrosilicium neben Alkali- oder Erdalkalioxyd bildet, welches als Schlacke, oder wenn es bei der Rk-temp. flüchtig ist, als Sublimat gewonnen wird. Man verfährt beispielsweise nach:

$$BaSiO_3 + 2Fe + 2C = Fe_2Si + BaO + 2CO.$$

Man darf nicht zuviel Kohle zusetzen, sonst wird BaC_2 gebildet. Man arbeitet mit 25—35 Volt und mit 50—60 Watt auf; c^2 des Elektrodenquerschnittes; es verflüchtigt sich dann nur wenig BaO. Soll Na_2O erzeugt werden, so wird dieses Oxyd im elektrischen Ofen verflüchtigt und als Sublimat in einer Staubkammer aufgefangen. — In demselben Patent beschreibt Gin auch noch die Darst. von Baryumsilikat aus Schwerspat, Quarz und Kohle im elektrischen Ofen.

Zirkonerde. E. Wedekind, Zur Kenntnis der Darstellung von Zirkonerde[5], erhitzt durch 7 Minuten mit 1000 Amp. und 50 Volt 20 Teile Zirkon, 12 Teile Kalk, 7 Teile Kohle. Das entstandene Zirkoniumcarbid löste sich nach dem Auswaschen mit

---

1) Ausführliches: Z. Elektroch. **9.** 531; s. a. Chem. Centr. **2.** 14 u. 275 (1903); J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 748; Chemikerz. **1903.** 96, 555, 598.

2) Chemikerz. **1903.** 284; Franz. Pat. Nr. 319187 u. Ind. électroch. **1903.** 6.

3) Am. Pat. Nr. 744920; Chemikerz. **1903.** 1230.

4) D. R. P. Nr. 143506.

5) Z. anorgan. Chem. **33.** 81.

Salzsäure und Wasser in Königswasser. Zur Entfernung des Eisens wurde zur eingedampften Lsg. Schwefelammon hinzugegeben und der schwarze Niederschlag in wäss. Suspension mit SO_2 behandelt, wobei das Schwefeleisen sich löste und Zirkonerdehydrat zurückblieb; statt dessen kann man auch die eingedampfte Königswasserlsg. mit konz. Weinsäurelsg. versetzen, in überschüssiges Ammoniak eintragen und Schwefelammonium zugeben. Man filtriert vom Schwefeleisen ab, säuert mit HCl an, fällt mit H_2O_2 und glüht den Niederschlag. — Beim Erhitzen des Zirkoncarbides im Chlorstrom geht es unter Zurücklassung von Kohle in sich verflüchtigendes Zirkonchlorid über.

Quarz.

Zu der im Jahrbuch **9**. 465 besprochenen Abhandlung von Hutton s. noch Chem. Centr. **1**. 430 (1903), R. S. Hutton und J. E. Petavel, Elektrochemie hoher Temperaturen.

Über Quarzglas berichtete H. Heraeus. Er hatte bereits 1899 Quarz in Iridiumtiegeln im Knallgasgebläse geschmolzen. Fast gleichzeitig hatten Schott und Genossen im elektrischen Lichtbogen größere klare Stücke geschmolzen. Dann unternahm Heraeus gemeinsam mit Dr. Siebert und Kühn in Kassel, den im Iridiumtiegel geschmolzenen Quarz vor dem Knallgasgebläse zu Gefäßen zu verarbeiten. (1901 war dasselbe bereits Shenstones gelungen.) Heraeus bespricht ausführlich die Schmelzung des Naturquarzes; er fand die Verglasungstemp. des Quarzes zu 1700°. Auch die Darst. der Hohlgefäße aus Quarz und ihr Verwendungsgebiet wird ausführlich besprochen[1].

E. Ruhstrat, Verfahren zur Herstellung von Röhren oder Stäben durch Schmelzen schmelzbarer Oxyde im elektrischen Ofen[2]. Quarz wird im elektrischen Ofen in einer Form geschmolzen, die am Boden eine Öffnung hat, durch welche die geschmolzene Masse in Form eines Stabes oder einer Röhre in ununterbrochenem Strange ausfließt. Als Form wird ein Kohle- oder Platin-Iridiumrohr benutzt[3]. — Nach desselben Vf. D. R. P. Nr. 144913 geschieht die Herstellung feuerfester Gegenstände durch Schmelzen schwer schmelzbarer Oxyde in der Weise, daß man in eine Form einen beliebigen elektrischen Heizkörper als Kern einführt und ihn mit den zu schmelzenden oder zu sinternden Oxyden

---

1) Z. Elektroch. **9**. 847; s. a. Chemikerz. **1903**. 7, Vortrag von E. Haagn.
2) D. R. P. Nr. 145980.
3) Abb. Wagners Jahresbericht **1**. 415 (1903).

umgibt. Der Heizkörper kann aus Kohle usw. bestehen, man kann aber auch mit Thermit oder einer ähnlichen Mischung heizen.

Tonerde.

Ch. M. Halls D. R. P. Nr. 143901 zur Reinigung von Bauxit ist identisch mit dem im Jahrb. **9**. 467 beschriebenen engl. Pat. Es sei noch hinzugefügt, daß nach dem Niederreißen des Ofens das nicht geschmolzene, die innere Schmelzzone umgebende Material, welches die Verunreinigungen zwar zum Teil reduziert, aber noch nicht abgeschieden enthält, herausgenommen, zerkleinert und bei einer folgenden Operation in der Schmelzzone benutzt wird. Dabei wird eine frische Mischung von rohem, unbehandeltem Bauxit und Kohle, wie früher beschrieben, angewandt, um die äußeren Teile des Ofens zu bilden und um die Hitze der Charge auszunutzen, welche sonst verloren ginge. — Das Verfahren gelang gut mit einer Energie von 50 Volt und 7200 Amp., wobei die Mischung auf eine Kohlenplatte mit einem Durchmesser von etwa 2 m in ungefähr 35 cm Höhe aufgebracht wurde. In der Mischung steckte eine Gruppe von fünf aufgehängten Kohlestäben als erste Elektrode, während die zweite von der Kohlenplatte gebildet wurde[1].

F. Haber berichtete[2] über die Tätigkeit der im Jahrb. **9**. 467 bereits erwähnten Norton Emery Wheel Co., welche geglühten Bauxit im Lichtbogenofen niederschmilzt, wobei er die Härte des Korunds annimmt. Die Schmelze enthält kleine Mengen Ferrosilicium, Aluminiumcarbid und Titanverbindungen, welche einige Stellen blau und rot färben. — In The Iron Age findet sich nach Peters Elektroch. Techn. **1903**. 144 die Behauptung, daß dieser künstliche Korund noch nicht in den Handel gebracht worden sei.

Glas, Wasserglas.

Glas. Ref. hat im Jahrb. **9**. 469 (der Fehler wiederholt sich im Register) fälschlich Brown statt J. Bronn geschrieben. Der Irrtum sei hiermit richtig gestellt.

F. H. Becker, D.R.P. Nr. 138416, elektrischer Glasschmelzofen. Es werden Verbesserungen an dem in der Elektroch. Z. **8**. 125 abgebildeten Ofen mit schrägem Schmelzschacht und treppenförmig abgestufter, von Lichtbögen bestrahlter Schmelzsohle beschrieben. Der Schmelzschacht ist zur Verhütung der Verunreinigung des Glassatzes durch Teile der Elektrode gegen das Eindringen von Luft

1) Vgl. auch Chem. Centr. **2**. 776 (1903).

2) Z. Elektroch. **9**. 381; s. a. Ind. électroch. **1903**. 82.

abgeschlossen und mit Zungen versehen, welche unter und über den Elektroden aus der Schachtwand hervorsehen. Die durch die hohlen Schachtwände geführten Elektroden sind durch in die Hohlräume eingeführtes, pulverförmiges, feuerfestes Material abgedichtet; der Schmelzschacht ist gegen den Sammelraum durch einen mit fl. Glase gefüllten Fl-verschluß abgeschlossen[1].

J. Lühnle, Vorrichtung zum Läutern und Sammeln geschmolzenen Glases[2]. Sie soll in Verb. mit seinem früher beschriebenen elektrischen Glasofen gebraucht werden. Zum Zwecke der besseren Ausnutzung der von unten zugeführten Heizgase und der bequemeren Zugänglichkeit des Sammelraumes für das geschmolzene Glas ist letzterer unterhalb der konzentrischen Ringwände des Läuterraumes angeordnet, in welchen die Schmelze, nachdem sie den elektrischen Ofen verlassen hat, zunächst eintritt.

B. Becker[3] empfiehlt zwecks Vermeidung des Zerstäubens des im elektrischen Ofen in Schmelzung begriffenen Glassatzes die Rohmaterialien mit Wasser zu einem dicken Brei anzumachen und bei 40—50° in geeigneten Formen zu trocknen[4].

A. A. Schade[5] hat seinen früher beschriebenen elektrischen Glasofen[6] vereinfacht und verbessert. Ein geeignetes Rohr mit feuerfester Wandung ist mit Öffnungen zum Einbringen des Glassatzes, zum Abziehen des fertigen Glases und zur Einführung mehrerer Elektrodenpaare versehen. In dem oberen Teile des Rohres wird die Masse durch Gasflammen vorgeheizt. Die Abgase dienen zur ersten Vorwärmung. Die Lichtbögen werden durch über ihnen angebrachte Magnete auf die abwärts fließende Beschickung gerichtet. Abgesehen von konstruktiven Details unterscheidet sich dieser Ofen von dem früheren im wesentlichen durch den Wegfall aller Mittel, welche das Vorrücken des Glases in der Lichtbogenzone des Rohres verlangsamen können.

R. M. Gow (St. Louis Plate Glass Co.)[7] benutzt einen elektrischen Wechselstrom von niedriger Spannung und hoher Stromstärke zum Heizen des Glases während des Auswalzens zu Platten. Der Strom wird vorteilhaft durch die eisernen Walzen zugeleitet.

---

1) Nach Wagners Jahresbericht **1.** 409 (1903); ebenda Abb.

2) D. R. P. Nr. 137334, Abb. Wagners Jahresbericht **1.** 408 (1903).

3) Engl. Pat. Nr. 28955 von 1902; Franz. Pat. Nr. 327901.

4) Über elektrische Glaserzeugung siehe auch Chr. Dralle, Chemikerz. **1903.** 99.

5) Am. Pat. Nr. 722411; El. World **41.** 483.

6) El. World vom 29. November 1902.

7) Am. Pat. Nr. 734125; Engl. Pat. Nr. 15854 von 1903.

J. C. T. Keßmeier[1] läßt in einem gewöhnlichen Glasofen geschmolzenes Glas vor dem Einlaufen in die Gußform ein Rohr durchfließen, welches durch elektrische Wid-körper auf sehr hohe Temp. erhitzt wird. Die für das Gelingen eines guten Gusses erforderliche Leichtfl. soll sich so bequem erreichen lassen.

Girod[2] beschrieb einen neuen elektrischen Ofen für elektrometallurgische Zwecke, der auch besonders zur Herst. von Glas mit Hilfe der Elektrizität geeignet sein soll. Ein Tiegel ist von Graphitpulver umgeben, welches als Wid- und Heizmaterial dient. Die Stromzuführung geschieht durch sternförmig um den Tiegel herum angeordnete und durch Isolationsmasse voneinander getrennte Pole, welche ebenfalls aus einem Graphitgemenge bestehen, also gleichzeitig zur Erhitzung dienen können. Um das Anlassen des Stromes zu erleichtern, werden diese Pole durch dünne Drähte kurzgeschlossen, die entweder ebenfalls als Widerstand dienen oder so bemessen sein können, daß sie bei einer bestimmten Stromstärke durchschmelzen. „Trotzdem der Ofen noch nicht in Gebrauch genommen ist, versichert sein Erfinder, daß er sehr sparsam arbeitet; insbesondere sollen sich seine Elektroden nie abnutzen, da sie mit einer reduzierenden Masse in Verb. stehen." (!) Er ist um eine horizontale Achse, die zugleich als Stromzuführung dient, drehbar.

B. M. Drake und J. M. Gorham[3], Verfahren zur Schmelzung von Glasplatten vermittelst Elektrizität. Zwei in einem gewöhnlichen Ofen vorgeheitzte Glasplatten, die aneinander geschweißt werden sollen, werden aneinander gestoßen und der Stoß durch Auflegen eines Glasrohres verschmolzen, welches durch einen Wid-draht auf hohe Temp. erhitzt ist.

Referate über elektrische Glaserzeugung ohne Neuerungen siehe ferner[4].

Wasserglas. Soc. anon. l'Industrie Verrière et ses Dérivés[5], Elektrische Darstellung von Wasserglas. Man erhitzt die Rohmaterialien, Quarzsand, Glaubersalz und Soda zwecks Herabminderung der hierzu benötigten Energie in einem elektrischen Wid-ofen mit etwas Kochsalz und 3 % Kohlepulver; auf diese Weise soll man bis 75 % der sonst benötigten Energie sparen können.

---

1) El. World **42**. 971.

2) J. de l'électrolyse **2**. 163 (1903); Elektroch. Z. **10**. 236.

3) Engl. Pat. Nr. 25756 von 1901.

4) J. B. C. Kershaw, El. Rev. N. Y. **43**. 735; The Engineer vom 23. Oktober 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 496.

5) Franz. Pat. Nr. 325164.

Hydroschweflige Säure, Schwefelsäure, Überschwefelsäure.

Hydroschweflige Säure. Nach Electroch. a. Metall. 3. 297 hat K. Becker in einer aus dem Gießener Laboratorium stammenden Dissertation (Gießen 1903) die elektrolytische Reduktion der Bisulfite zu Hydrosulfiten untersucht. Beim Arbeiten mit Diaphragma und sorgfältigem Luftabschluß war die Ausbeute nur anfangs gut, sank dann rasch und wurde schließlich gleich Null. Die rein chemische Reduktion mit Zink liefert praktisch weit vorteilhaftere Resultate. Bei der Elektrolyse gemischter Lsgg. von Natrium- und Zinkbisulfit wurde ein festes Hydrosulfit erhalten.

Nach P. Spence and Sons, Ltd. und E. Knecht entsteht bei Einwirkung eines Bisulfites auf ein Salz des Titansesquioxydes in wässeriger Lsg. hydroschweflige Säure, welche sofort unter der bekannten Erscheinung der Orange- und Braunfärbung zerfällt. (Die in dem Patent ausgesprochene Ansicht, daß sich die Bildung der Säure durch die Färbung anzeige und daß diese nach kurzer Zeit unter Schwefelausscheidung zerfalle, wobei die Färbung verschwinde, ist wohl irrig. Die Färbung zeigt bereits den teilweisen Zerfall der Säure an und beruht vielleicht auf einer vorübergehenden Lsg. des Schwefels.) Wenn man die gemischten Lsgg. jedoch sofort in Natronlauge einträgt, entsteht das verhältnismäßig beständige Natriumhydrosulfit; das Titan fällt als Oxydhydrat aus und kann in bekannter Weise durch Elektrolyse seiner salzsauren Lsg. wieder zu Chlorür reduziert werden[1].

Schwefelsäure. Nach Z. Friedland und E. Lubarski[2] wird zwecks Regenerierung der Abfallschwefelsäure von der Petroleumreinigung die nach dem Verd. mit Wasser mechanisch von den Teerbestandteilen geschiedene und filtrierte schwarze Säure in Bleikästen mit Bleielektroden elektrolysiert. Nach Anschauung der Erfinder vernichtet das am negativen Pol sich ausscheidende SO_4 die organischen Substanzen und die Fl. wird hell und klar. Man soll mit $J = 1,5$ bis 1,8 Amp./qdm und $V = 4$ Volt arbeiten. — Dieses Privileg ist eine Kopie des D. R. P. Nr. 86977 von P. Askenasy[3].

Überschwefelsäure. Durch die Arbeiten von Erich Müller und Friedberger war die elektrolytische Darstellung von Kalium- und Ammoniumpersulfat, die beide ohne Diaphragma mit guter Ausbeute gewonnen wurden, bereits sehr vereinfacht worden[4]. Diese hatten noch bei niedrigeren Tempp. gearbeitet. M. G. Levi fand im

1) D. R. P. Nr. 141452.
2) Russ. Priv. Nr. 6631 von 1902.
3) Vgl. Haber, Grundriß, S. 505.
4) Jahrb. 9. 371, 472.

Laboratorium von Leblanc, daß die Elektrolyse mit Chromatzusatz noch bei 30° eine unveränderte Ausbeute gibt; sie vermindert sich erst bei 40° und darüber. In der Tat zersetzten sich die Lsgg. dieser Persulfate beim ruhigen Stehen ohne Ggw. von Platin erst bei 40°. Die Stromausbeuten waren bei Verwendung von Kathoden aus Pt, Ni, Rb und C ziemlich gleichwertig. Einen sehr großen Einfluß übte nur die physikalische Beschaffenheit der Anode aus; immerhin waren die Ausbeuten an Kohlekathoden die besten[1].

N. Tarugi, Beitrag zum Studium der Persulfate, untersuchte ihre quantitative Bestimmung, ihre Wirkung auf Silbernitrat, Cyankalium und Quecksilber und bestimmte die Umwandlungsenergie der Lsgg. von Kaliumpersulfat[2]. M. Dittrich und H. Bollenbach gelang es, Substanzen der aliphatischen Reihe durch Überschwefelsäure unter CO_2-Entwicklung zu zerlegen, während aromatische Substanzen sich beständiger erwiesen[3]. — Über die Oxydation von Mangansalzen durch Überschwefelsäure siehe H. Baubigny[4]. — A. Seyewetz und P. Trawitz benutzten nascierendes Chlor aus Mischungen von Ammoniumpersulfat und Salzsäure zu Chlorierungen[5]. — Dieselben untersuchten die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Metalloxyde[6].

Perkarbonate.

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß das bisher nur auf elektrolytischem Wege oder nach der kostspieligen Methode von Tanatar erhältliche Natriumperkarbonat von Bauer auf höchst einfache Art durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf Natriumsuperoxydhydrat erhalten wurde[7].

Ammoniak, Hydroxylamin, Nitrite.

Ammoniak. G. de Chalmot, Gewinnung von Nitriden und Ammoniak[8]. Man mischt Rutil oder Titaneisenerz mit Kalk und Kohle und häuft die Mischung in einem elektrischen Ofen (siehe Fig. 79) um die Elektroden $C—C$ an. Dann wird eine Mischung

1) Z. Elektroch. **9**. 427; Chemikerz. **1903**. 665; ebenda Rep. 308.
2) Chem. Centr. **1**. 616, 1116 (1903).
3) Ber. chem. Ges. **36**. 3385.
4) Chemikerz. **1903**. 732. Vgl. ebenda 53, G. v. Knorre.
5) Chemikerz. **1903**. 329.
6) Chemikerz. **1903**. 764; Rep. 237.
7) D. R. P. Nr. 145746; Chemikerz. **1903**. 1090; Franz. Pat. Nr. 331937.
8) Am. Pat. Nr. 741396; El. World **42**. 685; Electroch. Ind. **1**. 588; Electroch. a. Metall. **3**. 368.

von Stickstoff und Kohlenoxyd durch *I* und überhitzter Dampf durch Düsen *a* eingeführt. Im oberen Teile der Beschickung bildet sich Titannitrid, welches beim Heruntersinken im Ofenschacht unter der Einwirkung des Wasserdampfes Ammoniak abgibt, das durch *H* abgeführt wird. Die den Ofen als TiO_2 verlassende verbrauchte Mischung wird von neuem mit Kohle versetzt und wandert in den Ofen zurück. Ein Überschuß von Kohle ist vorteilhaft zwecks Erhöhung der Porosität der Mischung. Auch die Nitride des Ca, Ba und Al sollen in gleicher Weise dargestellt und verarbeitet werden können. — Neu ist an diesem „Verfahren" die praktisch unbrauchbare Kombination der Darst. des Titannitrides und seiner Verarbeitung auf Ammoniak in ein und demselben elektrischen Ofen. Wer in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Moissans wahrgenommen hat, wie außerordentlich leicht Gemenge von Rutil und Kohle im elektrischen Ofen auf N- bezw. C- und N-haltige Titanverbb. verarbeitet werden können, der muß sich die Frage vorlegen, ob die leichte Zersetzlichkeit dieser Körper durch Wasserdampf bei hoher Temp. nicht eine für die praktische Synthese von Ammoniak geeignete Rk. abgeben könnte. Es scheint dem Ref., als ob die Antwort negativ ausfallen muß. Wenn man versuchen wollte, auch nur $^1/_{10}\,\%$ des in Deutschland produzierten Ammoniaks auf diesem Wege herzustellen, so kommt man zu so ungeheuerlichen Dimensionen der elektrischen Anlage, daß diese Überlegung allein den Unwert der Methode beweist; rentabel kann immer nur die Produktion von Ammoniak im großen sein. Die Nitride des Titans lassen sich übrigens im elektrischen Ofen zwar leicht, aber nur in schwacher Konz. gewinnen; geht man mit der Temp. zu hoch, was im elektrischen Ofen natürlich sehr leicht vorkommen kann, so schmilzt die Beschickung, die nur in porösem Zustande eine merkbare Aufnahmefähigkeit für Stickstoff besitzt, zu sehr schwach stickstoffhaltigen Klumpen zusammen, welche dann durch komplizierte und kostspielige Zerkleinerungsmethoden zur

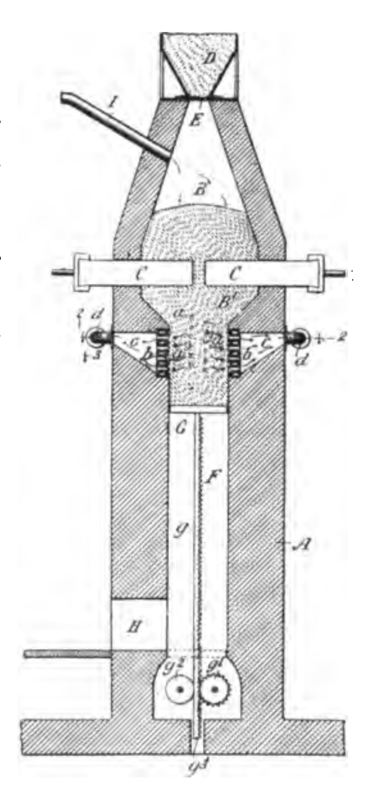


Fig. 79.

Weiterverarbeitung oder Wiederverwendung vorbereitet werden müssen. Sehr störend ist auch die starke, während der ganzen Periode der Erhitzung andauernde Entw. von Kohlenoxyd, welche den Zutritt des Stickstoffes zu dem anfänglich gebildeten Titancarbid sehr erschwert. Alle diese Umstände beeinflussen die mit guten Ausbeuten nicht sehr gesegnete Rk. so ungünstig, daß an ein praktisch erhebliches Resultat nicht zu denken ist. Selbst die viel billigere, leicht ausführbare und expeditive Verarbeitung des Calciumcyanamides mit Wasserdampf auf Ammoniak wird nach aller Voraussicht in der Praxis keine Zukunft haben. Unsere bisherigen Ammoniakquellen werden stets die allein in Betracht kommenden bleiben.

Von ähnlicher Qualität ist ein Vorschlag von C. H. Homan[1]. Er erhitzt Titaneisenerz in einem elektrischen Ofen bis zur Reduktion des Eisenoxydes, welches abfließt. Die zurückbleibende Titansäure soll bei hoher Temp. mit Luft oder Stickstoff behandelt werden, um „nitrogenised titanium" zu erzeugen. Gibt man zum Erz noch Kalk und Aluminium (!), so soll im Stickstoffstrom Reduktion der Titansäure und Bildung von Titannitrid und Calciumaluminat eintreten.

Nach O. Ruff und E. Geisel[2] kann entgegen der Angabe Warrens[3] durch Elektrolyse einer konz. Fluorammoniumlsg. Fluorammonium nicht erhalten werden. Es entwickelte sich vielmehr an der Kathode H, an der Anode N und O. Nach Beendigung der in einem Glasrohr vorgenommenen Elektrolyse enthielt der Anodenschenkel H_2SiF_6 und HF, der Kathodenschenkel deren stark ammoniakalische Ammoniumsalze. Bei Ausführung der Elektrolyse in einem Bleirohr entwich kathodisch reiner H; im Anodenraum sammelte sich ein N-freies Knallgas mit etwa 28 % O. Auch andere Versuche zeigten, daß die Verwandtschaft zwischen F und N nur sehr gering ist. Der Fluorstickstoff Warrens scheint Chlorstickstoff gewesen zu sein.

Hydroxylamin. J. Tafel, Verfahren zur Gewinnung von Hydroxylamin[4], identisch mit dem D. R. P. Nr. 133457 und Nr. 137697[5].

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Darstellung von Hydroxylamin auf elektrolytischem Wege unter gleichzeitiger Gewinnung von Chlor[6]: Je niedriger bei der Elektrolyse neutraler Nitratlsgg. die Temp. gehalten wird, um so

1) Engl. Pat. Nr. 23840 von 1901. 2) Ber. chem. Ges. 36. 2677.
3) Chem. N. 55. 289.
4) Am. Pat. Nr. 727025; Electroch. Ind. 1. 354.
5) Jahrb. 9. 473. 6) Franz. Pat. Nr. 322943; Chemikerz. 1903. 252.

höher steigt die Stromausbeute (58—60 %) an Hydroxylamin. Bei höherer Temp. entsteht viel Ammoniak. Hydroxylamin kann ferner nach dem D. R. P. Nr. 29706 (?) durch Elektrolyse von HNO_3 in Gegenwart von H_2SO_4 gewonnen werden, wobei O an der Anode auftritt. Vf. erzeugt NH_2OH durch Elektrolyse von HNO_3 oder HNO_2 und deren Salze in Ggw. von HCl. Als Kathode dient am besten Zinn, als Anode Platin, zwischen diesen ein Diaphragma. Anodisch entweicht Chlor. In den Kathodenraum tropft eine konz. $NaNO_3$-Lsg. Bei 15—20° und 300—900 Amp./qm beträgt die Stromausbeute 80—90 %. Man elektrolysiert, bis an der Kathode lebhafte Gasentwicklung eintritt.

Nitrite. Erich Müller und J. Weber untersuchten die Darst. von Nitrit durch elektrolytische Reduktion wäss. Nitratlsg.[1]. Die umfangreiche und wichtige Arbeit kann der Ref. im Auszuge nicht wiedergeben. Sie war unternommen worden, um zu untersuchen, ob die Reduktion von Nitrat zu Nitrit technisch ausführbar sei. Das erwies sich vorläufig als untunlich. Aus der großen Reihe der Beobachtungen seien nur einzelne mitgeteilt. Pt, Fe, Pb und Cu gaben als Kathoden in gesättigter Natriumnitratlsg. bei 15° zunächst keine übereinstimmenden Resultate. Dann ergab sich, daß am platinierten Platin die Reduktion vorzüglich zu NH_3 führt, umgekehrt liegen die Dinge beim schwammigen Kupfer. Bei einem Versuche ergab sich eine Stromausbeute von 90 % und eine 10proz. Nitritlsg., wenn man ein Drittel der verwendeten, etwa 20proz. Nitratlsg. verloren gab. Der Übertragung in die Technik steht die große Verd. und die Alkalität der Lsg. im Wege, die beim Arbeiten mit Diaphragma notwendigerweise eintreten muß. Ein weiterer Grund gegen die Übertragung dieser Arbeitsweise in die Technik ergibt sich aus der Notwendigkeit, mit kleiner Stromdichte zu arbeiten, da sonst zuviel NH_3 gebildet wird. Eine weitgehende Materialausnutzung ist auch deswegen ausgeschlossen, weil mit fortschreitender Verarmung der Kathodenlauge an Nitrat die durch andere Umstände als durch NH_3- oder H-Entwicklung bedingten Verluste anwachsen. Alle diese Übelstände sind im wesentlichen durch die Leicht-Lsl. der Nitrite bedingt. Beim Eindampfen der erzeugten Nitritlaugen hinterblieb ein Produkt mit 50—60 % Nitrit. — Wolf Johannes Müller, Zur Frage der elektrolytischen Darstellung von Nitriten aus Nitraten, fand[2], daß für die Reduktion von Nitrat zu Nitrit eine amalgamierte Kupferkathode die günstigsten Resultate lieferte.

1) Z. Elektroch. 9. 955. 2) Ebenda 978.

Die Versuche ergaben, daß bei Reduktion konz. Nitratlauge, bei 80—90° und 0,5—1 Amp./qdm zwar ursprünglich gute Stromausbeuten erhalten wurden, sie sanken jedoch rasch auf unter 40%, und zwar unter starker Vermehrung des Ammoniaks. Wenn man nur bis zur Zers. von 40% des vorhandenen Nitrats arbeitete, so hatte man noch Stromausbeuten bis über 80%, aber das erhaltene Salzgemisch ließ sich durch Kristallisation nicht trennen. — Es sei hierzu bemerkt, daß in der Technik nur eine solche Methode brauchbar ist, welche ein Salzgemisch mit einem Verhältnis Nitrit zu Nitrat = höchstens 9:1 liefert.

Verschiedene Salze.

Natriumsalze. A. Brochet und G. Ranson berichten über die Elektrolyse der Alkalisulfide[1]. Mit dieser Aufgabe hatten sich bereits Durke, Bartoli und Papasogli, Luckow sowie Scheurer-Kastner beschäftigt. Die Vff. bestätigten die Oxydation zu Sulfat in verdünnter Lsg.; in konz. bei 50—60° fällt anodisch S aus, kathodisch entsteht NaOH und H. Der S löst sich zu Polysulfid und gibt dann kathodisch Schwefelwasserstoff, wobei das Sulfid regeneriert wird:

$$Na_2S + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + H_2 + S.$$

Anwendung eines Diaphragmas verhindert den zweiten von rechts nach links verlaufenden Vorgang. In diesem Falle bildet sich an der Anode in verd. Lsg. eine dünne S-Schicht, die sich unter Bildung von SO_2 und H_2S oxydiert. In konz. Lsgg. verläuft der Vorgang wie ohne Diaphragma, mit dem Unterschiede, daß bei wachsender Konz. der Polysulfide eine Zers. derselben eintritt, indem sich Schwefel und Oxydationsprodukte bilden. Die hierbei auftretende Entwicklung von H_2S (aus anodisch gebildeter H_2SO_4 und Na_2S) ist so langsam, daß sich nicht mehr bildet, als Alkali in den Anodenraum hineindiffundiert. Als Anode wurde C, Pt, Pb, Fe und Ni verwandt, als Kathode Fe oder Ni. Die Ggw. von Kochsalz beeinflußte den Vorgang nicht, doch durfte in diesem Falle Fe oder Ni als Anode nicht angewandt werden. Die Vff. beobachteten die bereits von F. W. Küster[2] beschriebenen periodischen Spannungsschwankungen bei der Elektrolyse konz. Lsgg., welche der Bildung und Wiederauflösung eines dünnen Schwefelhäutchens entsprechen, und die naturgemäß bei rascher Bewegung der Anode nicht auftraten.

1) Z. Elektroch. 9. 509; vgl. Chem. Centr. 1. 1392 (1903). S. auch unter Baryt.
2) Z. Elektroch. 8. 496.

Soc. des Prod. Chim., Darstellung von Soda oder Alkali durch Elektrolyse von Sulfaten oder Bisulfaten[1]. Horizontal übereinander angeordnete Elektroden in Natriumsulfatlsg; auf den Anoden eine Kalkschicht, welche die gebildete Schwefelsäure bindet; Trennung des gebildeten Ätznatrons von Glaubersalz durch Kristallisation. Man kann auch mit Diaphragmen arbeiten und füllt dann den Anodenraum mit Kalkmilch. — Die Absicht, aus Glaubersalz durch Elektrolyse Ätznatron zu erzeugen, ist töricht. Natron aus Kochsalz muß stets billiger als solches aus irgend einer anderen Quelle sein. Glaubersalz steht wegen seines enormen Verbrauches in der Glasindustrie überdies so hoch im Preise, daß man auch da, wo natürliche Quellen für Glaubersalz vorhanden sind, vorziehen wird, es für die Elektrolyse nicht zu verwenden, welche überdies in der vorgeschlagenen Form wegen der Verschlammung des Anodenraumes dem Ref. nicht ausführbar erscheint. Außerdem ist bekannt, daß die Rückbildung von Glaubersalz aus Gips und Natron schon bei ganz geringen Natronkonzz. recht störend wird.

Palar[2] elektrolysiert ebenfalls heiße Glaubersalzlsg. von 30° Bé und neutralisiert die anodisch gebildete Schwefelsäure durch Kalk. Dqm_a wird mit 10 Amp. angegeben (?). $V = 4$ Volt. Stromausbeute gleich 85%. Die Natronlauge wird abgezogen, wenn sie 12—14° D erreicht hat.

J. J. Bronn, Darstellung von Metallsulfiden im elektrischen Ofen[3]. Man mengt Sulfate grober Körnung, vorteilhaft Bisulfate, mit Kohle und dem entsprechenden Metallchlorid (die entweichende Salzsäure wird aufgefangen) und erhitzt im Lichtbogen oder Wid-ofen[4].

Über die Versuche von E. Mulder, eine wäss. Lsg. von selensaurem Silber elektrolytisch zu zerlegen, siehe Chemikerz. **1903**. Rep. 332.

Kupfersalze. H. M. Granier, Darstellung von Kupfervitriol und Ätznatron durch Elektrolyse von Kochsalz[5]. „Die Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Fixierung des bei der Elektrolyse von Kochsalz entbundenen Chlors zum Zwecke, die Bildung von Hypochloriten und Chloroxyden, welche die Anoden und das Diaphragma zerstören, zu verhindern.“ (!) In einer Anzahl

1) Franz. Pat. Nr. 332510.

2) Franz. Pat. Nr. 315969; Elektroch. Techn. **1903**. 57.

3) Engl. Pat. Nr. 24236 von 1902; Elektroch. Techn. **1903**. 131.

4) Identisch mit Franz. Pat. Nr. 324193 der Soc. anon. de l'Ind. Verrière et ses Dérivés; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 554.

5) Franz. Pat. Nr. 330963; vgl. Palas und Cotta, Jahrb. 8. 446.

Diaphragmenkästen werden Kupferanoden aufgehangen, welche bei Stromdurchgang unlösliches zu Boden fallendes Kupferchlorür bilden sollen; dieses soll mit konz. Schwefelsäure in Sulfat und Salzsäure umgesetzt werden. Der kathodische Vorgang ist der normale.

Blei-Wismut-Nickelverbindungen. A. Hollard, Über die Existenz elektrolytischer Superoxyde des Bleis, Nickels und Wismuts, fand, daß sich aus Bleilsgg. an der Anode außer PbO_2 noch sauerstoffreichere Oxyde niederschlagen, deren Menge mit fallender Konz. des Bleis im Bade wächst. Die Versuche wurden mit 300 ccm Bleinitratlsg., welche zwischen 0,0106 und 10 g Blei, außerdem 12 ccm HNO_3 von 36° und eine 10 g Cu entsprechende Menge $CuNO_3$ enthielt, vorgenommen. Zunächst schied sich eine Schicht von PbO_2 ab, die mit abnehmendem Bleigehalt des Bades von höheren Oxyden bedeckt wurde. — Aus einer Lsg. von 0,05 g Ni in 300 ccm einer 70° heißen chromsäurehaltigen Alkalipyrophosphatlsg. erhielt Vf. ein Peroxyd, welches zwischen 120 und 170° der Zus. NiO_4 entspricht. — Aus 0,05 g Bi als Sulfat in 350 ccm Lsg., welche 20 ccm HNO_3 und 40 g $CuSO_4$ enthielt, fiel ein zitronengelbes, zwischen 130 und 180° der Formel Bi_2O_7 entsprechendes Peroxyd[1].

Das Am. Pat. Nr. 734950 und das Engl. Pat. Nr. 12182 von 1901 von E. Quedenfeld ist identisch mit den im Jahrb. **9**. 474 erwähnten deutschen Patenten der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron für die Gewinnung von Bleisuperoxyd.

P. Ferchland[2] geht zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse von einer wenigstens 25proz. Bleinitratlsg. aus, welcher zur Bindung der anodisch auftretenden Salpetersäure kontinuierlich Bleioxyd, Bleiweiß usw. zugeführt werden. Anode: Eisendrahtnetz. Kathode: verbleite Eisenstäbe. Abstreicher aus Holz entfernen die kathodisch sich abscheidenden Bleikristalle. Das PbO_2 schlägt sich als festhaftender, dichter Überzug von 5—10 mm Stärke nieder, dessen Gewicht pro qm bis 100 kg betragen kann. Das Superoxyd wird durch Erhitzen der Anode bis 200° oder mechanisch zum Abspringen gebracht. Das abgeschiedene Blei soll durch Erhitzen oxydiert und wieder in den Prozeß zurückgeführt werden.

---

1) C. r. **136**. 229; Chem. Centr. **1**. 560 (1903); nach Danneel, Z. Elektroch. **9**. 247, ist mit Recht zu tadeln, daß Vf. sein PbO_2, welches CuO eingeschlossen enthalten könnte, nicht analysiert hat. Auch ein konstanter Wägefehler bei der Einmessung des Bleinitrates könne vorgekommen sein.

2) D. R. P. Nr. 140317.

Der im Jahrb. 9. 475 beschriebene Ofen von C. S. Lomax zur Darst. von PbO und ZnO ist nach Ind. électroch. 1903. 69 ähnlich dem von Gérard[1]. Der Boden des Ofens (s. Fig. 80 u. 81, Querschnitt, Längsschnitt, Draufsicht) wird von einer schmalen Höhlung gebildet, welche zwei Vertiefungen mit den Stromzuführungen *5*—*5* miteinander verbindet. Der Kanal und die Vertiefungen werden mit Zinn oder Blei gefüllt. Das Zinn wird im Kanal durch die Stromwärme auf 1200° gebracht und dann durch das Rohr *3* 400° heiße Luft auf seine Oberfläche geblasen. Das verstäubte Zinnoxyd wird in der Vorlage *7* kondensiert. Beim Aufblasen kalter Luft soll man ein Gemisch von Oxyd und Dioxyd bekommen. Zur Darst. von Bleioxyd verwendet man kalte Luft.

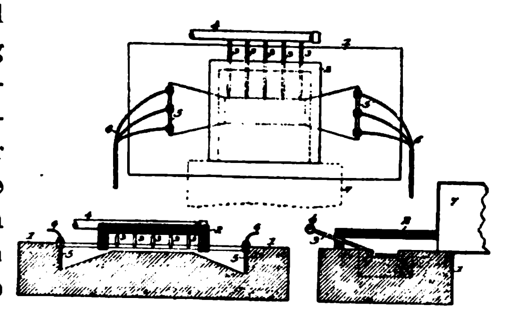


Fig. 80.

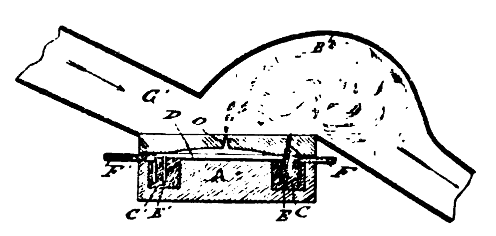


Fig. 81.

C. A. Burgess und C. Hambuechen berichteten über die elektrolytische Erzeugung von Metallverbindungen. Den Schluß dieser Abhandlung bildet eine (nicht vollständige), wesentlich Patente enthaltende Literatursammlung[2]. Besprochen wird: Die Bildung von $Pb(OH)_2$ aus Pb-Anoden in $NaNO_3$-Lsg. Zur Erzielung guter Stromausbeuten muß die Anodenflüssigkeit 0,1 normal salpetersauer gehalten werden. Um das Unbrauchbarwerden des Diaphragmas durch Verstopfung zu verhindern, muß man ein Doppeldiaphragma verwenden. Die frische Lsg. fließt in den Diaphragmenraum und strömt von hier dem Anoden- und Kathodenraum zu. Die Vff. beschreiben dann ausführlich eine sehr geschickt erdachte Methode zur Aufrechterhaltung bestimmter Niveaudifferenzen im Elektrolyseur. Eine Wiederverwendung der Ausgangslsg. war nicht in vollem Umfange möglich, da Ammoniak- und Nitritbildung nicht zu vermeiden war. Natriumacetat ergab teilweise bessere Resultate als Nitrat. Gegen die Verwendung von Acetat spricht der hohe Preis, die höhere

1) Ebenda S. 60.

2) Trans. Electroch. Soc. 3. 299; Ref. Electroch. Ind. 1. 307.

Spannung und der mit seiner Anwendung verbundene ungleichförmige Angriff der Anode. Eine Überlegung zeigte, daß das aus dem $Pb(OH)_2$ gewinnbare Bleiweiß mit dem auf rein chemischem Wege gewonnenen nicht konkurrieren kann. Dann wird noch die elektrolytische Darst. von Bleiacetat, -chlorid und -chromat kurz besprochen.

A. Isenburg, Über die Bildung schwerlöslicher Niederschläge, speziell des Bleiweißes bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden, sowie über die Ursache unipolarer Leitung[1]. Leblanc und Bindschädler hatten die Entstehung von Bleichromat nach dem Patent von Luckow erklärt. Dem Vf. gelang es nachzuweisen, daß die Bildung des Bleiweißes nach Luckow ebenso erklärt werden muß. Er verfuhr nach der Vorschrift Leblancs, welchem als Elektrolyt die $1\,^1/_2$proz. Lsg. einer Mischung von 80 Teilen $NaClO_3$ mit 20 Teilen Na_2CO_3 bei Erhaltung schwacher Alkalität und vorsichtiger Zuführung von CO_2 gedient hatte. Gute Ausbeuten an leicht abfallendem Bleiweiß fand Vf. bei geringem Karbonatgehalt. Dagegen schnellte die Spannung bei 40 % Soda nach einigen Stunden von 2,5 auf 7 Volt; das Karbonat, diesmal mit PbO_2 gemischt, fiel nicht mehr ab. Bei 60—70 % Soda betrug die Stromausbeute 50—40 % und sank noch weiter mit steigendem Sodagehalte. Jede merkliche Spur von Bleiweißbildung hört auf, wenn gar kein indifferentes oder Lsg-salz mehr zugegen ist. Bei diesen Versuchen wurde die Chloratkonz. der steigenden Karbonatkonz. entsprechend verringert. Bei Steigerung der Gesamtkonz. (bis 6proz. Lsg.) ergab sich, den Beobachtungen von Leblanc und Bindschädler entsprechend, kein wesentlich verändertes Bild. Alle diese Versuche lieferten neutrales Bleikarbonat. Um ein reines Produkt: $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ zu erzielen, wurde die berechnete Menge Kohlensäure eingeleitet. Es zeigte sich, daß der Partialdruck der CO_2 von größter Wichtigkeit ist. Ein reines Bleiweiß erhielt Vf. beim Einleiten eines 3 % CO_2 enthaltenden Luftstroms in eine 1,5proz. Lsg. aus 80 % $NaClO_3$ und 20 % Na_2CO_3. Wurde das Verhältnis Luft : $CO_2 = 1:1$ zugunsten der Kohlensäure überschritten (1,5proz. Lsg., 90 % $NaClO_3$, 10 % Na_2CO_3), so entstand kein Bleiweiß mehr.

Schließlich wurde noch das Patent von O. und H. Strecker[2] nachgeprüft, dessen Zahlenangaben sich als irrig erwiesen. Im Anschluß hieran hat sich eine Diskussion entw., auf die Ref. verweisen muß[3].

1) Z. Elektroch. 9. 275.
2) D. R. P. Nr. 109971; Jahrb. 5. 400; Z. Elektroch. 5. 132.
3) Z. Elektroch. 9. 455, 539, 597.

W. Borchers verfaßte ein Gutachten über das Bleiweißverfahren C. Luckows[1], dessen Probebetrieb auf der Roten Mühle bei Wengerohr an der Mosel er besichtigt hat; 10 Bäder mit je 12 Anoden und 13 Kathoden von je 80 × 30 cm = etwa 6 qm Anodenfläche pro Bad. Gesamtstrom = 14 Volt × 140 Amp. Gesamtkonz. des Elektrolyten am besten 1,5 %, wovon 90 % $NaClO_3$ und 10 % Na_2CO_3. Der Elektrolyt zirkuliert beständig, indem er das auf den Boden der als Spitzkasten ausgebildeten Elektrolyseure sinkende Bleiweiß einer Filteranlage zuführt, um dann mit CO_2 imprägniert zu den Bädern zurückzufließen. Pro Kilowattstunde werden 3,5—4 kg Bleiweiß erzeugt. Die Elektroden bleiben blank und die Entstehung von Bleischwamm ist durch die Konstruktion der Appp. verhindert. — Über den gleichen Gegenstand siehe das Ref. von O. Schmidt[2]. Die Angaben Schmidts sind mehrfach ungenau, wovon man sich durch Vergleich mit dem w. o. Erwähnten überzeugen kann.

Unter der Firma Société Suisse pour la fabrication Électrique du Blanc de Plomb hat sich unter der Direktion von Ernst Berthoud eine Aktiengesellschaft gebildet, welche nach dem Verfahren von Oettli Blei- und Zinkweiß in der Schweiz elektrolytisch herstellen will[3]. Dieser elektrolysiert 1 proz. Kochsalzlsg. mit Bleielektroden bei 15° mit 2 Amp./qdm. Die primär entstandenen $PbCl_2$ und NaOH reagieren unter Bildung von $Pb(OH)_2$ und Rückbildung von NaCl. Während der Elektrolyse wird Kohlensäure eingeleitet, wobei das „nascierende" $Pb(OH)_2$ in Bleiweiß übergeht. — Zur Darst. von Zinkweiß wird Glaubersalzlsg. mit Zinkelektroden zerlegt; analog dem eben beschriebenen Vorgang bildet sich $Zn(OH)_2$, welches geglüht wird. In 24 Stunden sollen 96 elektrische Pferdekräfte 1 t Zinkweiß erzeugen.

K. Elbs und E. Stohr beobachteten Störungen bei der Verwendung von Bleianoden in Sodalösung[4], wenn bei der elektrischen Reduktion aromatischer Nitrokörper als Anoden Blei in Sodalsg. und als Katholyt Natriumacetatlsg. diente. Ist die Sodalsg. chlorhaltig, so tritt auf der Anode statt PbO_2 $PbCl_2$ auf. Wird die Sodalsg. durch Eindringen von zuviel Essigsäure in den Anodenraum neutralisiert, so bedeckt sich die Anode mit Bleiweiß, während Bleisuperoxyd abbröckelt; es spielen sich jetzt im Anodenraum die Vorgänge ab, welche A. Isenburg bei der Bleiweißdarst. nach Luckow

1) Z. Elektroch. 9. 797. 2) Ib. 9. 506.

3) Chemikerz. 1903. 1118; Franz. Pat. Nr. 328490/91; J. Soc. Chem. Ind. 1903. 1006.

4) Z. Elektroch. 9. 531.

beobachtete, wenn absichtlich ungünstige Bedingungen gewählt wurden. Die Vff. beobachteten noch die interessante Erscheinung, daß von der Anode abgeblätterte PbO_2-Teilchen in den Poren des Diaphragmas hafteten und als Zwischenelektroden arbeiteten, wodurch ihre der Bleianode zugewandte kathodische Seite zu Blei reduziert wurde.

Electroch. Ind. **1**. 474, 755 und 756 enthält eine Zusammenstellung älterer Am. Patente über die elektrische Erzeugung von Bleiweiß und anderen Bleifarben.

K. Elbs und R. Mühling, Beiträge zur Kenntnis einiger Plumbisalze. 1. Bleitetrachlorid. Bleikathoden in HCl von 1,1 spez. Gew. Diaphragma. Über Kohleanoden aufgehängte Bleianoden, welche gleich viel Strom erhielten. An letzteren betrug die Stromdichte 0,7 Amp./qdm. Anolyt HCl von 1,18 spez. Gew. Auf je 1 l Anolyt führt man 20—25 Amp.-Std. zu. Die Stromausbeute an Plumbichloridchlorwasserstoffsäure, H_2PbCl_6, beträgt 70—80%. Die salzsaure Lsg. von Plumbichlorid hält sich in verschlossenen Flaschen unbegrenzt. Aus der Lsg. wurden durch Zusatz der betreffenden Chloride Ammoniumplumbichlorid, Pyridinplumbichlorid und Chinolinplumbichlorid gefällt. Bleitetrabromid und -tetrajodid ließen sich auf analoge Weise elektrolytisch nicht gewinnen. 2. Bleipyrochromat. In verd. Chromsäure bildet Blei als Anode Plumbichromat. Bei steigender Konz. der Chromsäure entsteht mehr Bleisuperoxyd, indem das primär gebildete Plumbichromat hydrolytisch gespalten wird. Bei 130 g in 100 ccm Anodenfl. erhält man anodisch eine Lsg., aus welcher sich beim Stehen unter Sauerstoffentw. eine als Plumbipyrochromat $Pb(Cr_2O_7)_2$ angesprochene, leicht zersetzliche Substanz abschied. 3. Monoplumbiphosphat, $Pb(H_2PO_4)_4$, entstand, als eine Bleianode in Orthophosphorsäure von 1,75 spez. Gew. benutzt wurde. Nach mehrtägigem Stehen schied die Anodenfl. einen braungelben Schlamm der erwähnten Zus. ab. 4. In Kieselfluorwasserstoffsäure ging Blei als Anode bei 1 und 3 Amp./qdm unter gelegentlicher Bildung einer grauweißen Haut in Lsg. In konzentrierter Säure (1,30 spez. Gew.) rollten stetig weiße Wolken eines Salzes von der Anode ab, ebenso in sehr verd. In 17—20proz. Säure bei 1 Amp./qdm löste sich die Anode glatt, ohne Bildung eines Niederschlages, und an der Kathode fiel Blei fast quantitativ aus. Niemals ließ sich beobachten, daß Blei vierwertig in Lsg. geht. Die Vff. erinnern an das in der Z. Elektroch. **9**. 22 erwähnte Verfahren der Bleiraffination von P. G. Salom mit demselben Elektrolyten[1].

1) Z. Elektroch. **9**. 776; vgl. G. Lauhs, D. R. P. Nr. 38193.

Titansalze. Cl. P. Townsend hat in einen seiner Patentberichte[1] die irrige Mitteilung aufgenommen, daß H. Spence in Manchester (Franz. Pat. Nr. 324835, Am. Pat. Nr. 723217, Engl. Pat. Nr. 16238 von 1902) der Erfinder der elektrolytischen Reduktion von Titantetrachlorid zu Titantrichlorid sei. Ref. will dem gegenüber feststellen, daß diese Methode schon 1899 durch Polidori bekannt geworden ist, so daß es jedermann freisteht, dieses in der Textilbranche zum Bleichen von Azofarben und in der Lederbeizerei vielfach verwendbare Produkt zu fabrizieren. Das billigste Ausgangsmaterial für Titan ist das in Norwegen in ungeheuren Massen vorhandene fast reine Titaneisenerz, aus welchem man durch Schmelzen mit Bisulfat und durch Auslaugen der Schmelze mit kaltem Wasser sehr leicht titansaures Natrium gewinnen kann. Auch die Darst. fast reiner Titansäure aus dem Erz bietet keine Schwierigkeiten; es läßt sich durch Ausziehen mit Salzsäure sehr bequem und billig von Eisen befreien und die Weiterverarbeitung der so gewonnenen TiO_2 über das Chlorid in das in Säure lösliche Titansäurehydrat ist ebenfalls leicht ausführbar. Die elektrolytische Reduktion geht in salzsaurer Lsg. bei Anwendung eines Diaphragmas nach Polidori mit guten Stromausbeuten sehr leicht und bequem. Beim vorsichtigen Eindampfen der salzsauren Lsg. des $TiCl_3$ bekommt man es in festem Zustande und wasserlsl., so daß es sich auch gut transportieren läßt. Auch in sehr verd. Lsg. angewandt ist es unter den bisher zur Zerstörung gewisser Farben empfohlenen reduzierenden Substanzen wohl die geeignetste, insbesondere deshalb, weil die Faser nicht die geringste Veränderung erleidet. Es dient daher als ungefährliches Mittel zur Abschwächung zu dunkler Nuancen und gestattet, was bisher fast immer unmöglich war, Korrekturen am gefärbten Stücke anzubringen. Da es gewisse Farben vollkommen zerstört, so eröffnet sich ihm ein großes Verwendungsgebiet in der Papierfabrikation (Entfärbung alten Papieres, alter Wolle und Baumwolle), in der Kunstwollefabrikation und in der Wollfärberei. Seine Wirksamkeit soll für diese Zwecke viel größer als die des Chlorzinks, 25mal größer als die des Zinkstaubs und 32mal größer als die der Zinnsalze sein. Durch seine Eigenschaft ohne auch nur spurenweisen Angriff der Faser partielle vollkommene Entfärbungen bis zum reinsten Weiß hervorzurufen, wird es auch in der Kattundruckerei wertvoll[2].

---

1) El. World **41**. 525.

2) Vgl. Knecht, Ber. Chem. Ges. **36**. 166 (hier ist Polidori ebenfalls nicht erwähnt) und desselben D. R. P. Nr. 138503. — Siehe auch ebenda 1549, das $TiCl_3$ in der volumetrischen Analyse, C. Reichard, Chemikerz. **1903**. 1.

P. Spence und Sons und H. Spence[1] fabrizieren Titannatriumsulfat durch Elektrolyse einer Lsg., welche Titansulfat und Glaubersalz enthält, oder durch Zusatz von Glaubersalz zu einer elektrolytisch reduzierten Titansulfatlsg. Es kann auch durch elektrolytische Reduktion des basischen Titannatriumsulfates erhalten werden, die im Engl. Pat. Nr. 4183 von 1899 beschrieben ist.

Dieselben und E. Knecht[2], Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten. Zu dem bereits S. 599 erwähnten Verfahren sei hier das in der Patentschrift angeführte Beispiel nachgetragen: Man läßt 10 l einer Lsg. von Natriumbisulfit von 32° B und 50 l einer 20 proz. Lsg. von Titanchlorür sich mengen und sofort in ein mit Rührwerk versehenes Gefäß fließen, welches 110 kg 10 proz. Ätznatronlsg. enthält. Die entstandene Natriumhydrosulfitlsg. filtriert man vom gebildeten Titanoxydhydrat ab.

An dieser Stelle sei auch die Behandlung von titanhaltigen Erzen von C. H. Homann zum Zwecke der Darst. künstlichen Rutils erwähnt, welche in dem bereits S. 602 angeführten Engl. Pat. Nr. 23840 beschrieben ist: Man erhitzt das titanhalige Erz in der dort beschriebenen Weise, scheidet das Eisen ab, reinigt die TiO_2 im Sauerstoffgebläse und färbt sie durch Chrom usw. Über die Verwendung der Titansalze als Lackbildner in der Lederfärberei siehe die Abhandlungen und Patente von Carl Dreher[3]. Derselbe, Gewinnung von Titansäure aus ihren Verbindungen mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen[4]. Die erwähnten Verbb. werden in Schwefelsäure oder in einer anderen Säure mit elektrolytisch oder anderweitig erzeugtem naszierenden Wasserstoff behandelt. Die Metalloxyde gehen in Lsg., während die reine Titansäure zurückbleibt.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[5] reduzieren organische Körper mittels Titanverbb., indem sie die Reduktion in einem elektrolytischen Bade in Ggw. von Titanverbb. vornehmen[6].

1) Engl. Pat. Nr. 18108 von 1902; Franz. Pat. Nr. 324205.

2) D. R. P. Nr. 141452.

3) Chemikerz. Rep. **1903**. 78; Chemikerz. **1903**. 175, 207, 640; D. R. P. Nr. 139059/60, 139858 und 142464; Engl. Pat. Nr. 14921 von 1902, ebenda 1111: D. R. P. Nr. 140193; Zusatz zu 126598, Z. angew. Chem. **1903**. 402; Franz. Pat. Nr. 327528, J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 908, ebenda 294; vgl. auch G. H. Hurst, ebenda 549.

4) Franz. Pat. Nr. 328855; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 996.

5) M. Moest, H. Hertlein und E. Oppermann, Am. Pat. Nr. 742797.

6) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1356.

Zinkverbindungen. A. Salguès[1]. In Crampagna (Ariège) werden in elektrischen Öfen Zinkkiesabbrände durch Wid-erhitzung mit Kohle reduziert und die Zinkdämpfe unter Luftzutritt zu Zinkweiß verbrannt, welches in einem von Platten durchsetzten Röhrensysteme abgekühlt, in einer Kammer verdichtet wird. Das so erhaltene Produkt ist wegen der Verd. der Zinkdämpfe mit CO feiner als das gewöhnliche, so daß es besser deckt, leichter trocknende Farben gibt und beim Anreiben weniger Öl braucht. Ein Gehalt an 5 % Verunreinigungen soll unschädlich sein(?). Ausführliche Beschreibung a. a. O.

B. H. Thwite und T. J. Denny, Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Zinkweiß[2], mischen in einem elektrischen Ofen aus granulierten Zink erzeugte Zinkdämpfe mit Luft und kondensieren das ZnO in einer passenden Vorlage mit geneigtem Boden; die entweichenden Gase passieren eine Art Filter, wodurch das Mitreißen der Zinkweißdämpfe verhindert wird.

Mangansalze. Die ältere amerikanische Patentliteratur über Permanganate siehe Electroch. Ind. **1.** 598.

Chemische Fabrik Griesheim Elektron, Verfahren zur elektrischen Darstellung von Permanganaten der Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle, welche durch einfache Umsetzung aus $KMnO_4$ nicht erhalten werden können, unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalilauge, H und O bezw. Cl. Zur Gewinnung von $Ca(MnO_4)_2$ gibt man in den Kathodenraum verd. KOH, in den Anodenraum eine gesättigte Lsg. von $KMnO_4$, welche durch eingehängtes Salz gesättigt erhalten wird. In den Anolyten trägt man portionweise Kalkmilch ein. Im Kathodenraum bildet sich unter Entw. von H Kalilauge, die im Anodenraum gebildete Übermangansäure bildet $Ca(MnO_4)_2$, nach einiger Zeit unterbricht man die Elektrolyse und krystalliert aus dem Anolyten das noch vorhandene $KMnO_4$ heraus, um reines $Ca(MnO_4)_2$ zu erhalten. Statt $Ca(OH)_2$ kann man auch $CaCl_2$ verwenden, während der Kathodenraum mit gesättigter KCl-Lsg. beschickt wird[3].

Nickelverbindungen. Nach A. Hollard[4] gibt Nickelalkalipyrophosphatlsg. (0,05 g Ni in 300 ccm), welche Chromsäure enthält

1) Elektroch. Techn. **1903.** 100 und 131.

2) Engl. Pat. Nr. 18015 von 1902.

3) D. R. P. Nr. 145368; Wagners Jahresbericht **1.** 365 (1903); Franz. Pat. Nr. 331376, Ind. électroch. **1903.** 79; Engl. Pat. Nr. 8833 von 1903; Am. Pat. Nr. 727792; Electroch. Ind. **1.** 355.

4) Elektroch. Techn. **1903.** 34.

und 70° warm ist, auf einer platinierten Platindrahtnetzanode ein Peroxyd, welches bei 120° getrocknet NiO_4 ist und sich bis 170° nicht verändert[1].

Molybdänverbindungen. A. Chilesotti[2] erhielt bei der elektrischen Reduktion einer Lsg. von Molybdänsäureanhydrid in 7 Teilen konz. HCl mit einer Hg-Kathode und 1—2 Amp./qdm eine Lsg. von Molybdäntrichlorid, welches bisher nur auf trocknem Wege erhältlich war und sich nicht unverändert lösen ließ.

Chromverbindungen. Nach W. T. Taggart werden Chromsalze bei Ggw. von Na_2HPO_4 und freier H_3PO_4 durch den elektrischen Strom zu Chromaten oxydiert[3].

Das D. R. P. Nr. 143 320 mit Zusatz 146491 ist identisch mit dem im Jahrb. **9**. 477 erwähnten Engl. Pat. der Chem. Fabrik Griesheim Elektron: Verfahren zur Herstellung von Alkali und Chromaten. Das erste ist dadurch gekennzeichnet, daß man Lsgg. von Alkalisalzen unter Verwendung von Chrom oder Chromlegierungen als Anode und den bekannten Mitteln zur Vermeidung einer Vermischung des Anolyten und Katholyten elektrolysiert und dem Anolyten ein Hydroxyd oder Karbonat in einer zur Neutralisation der Lauge und im Falle der Verwendung von Chromlegierungen als Anode auch zur Ausfällung des mit dem Chrom die Legierung bildenden Metalles ausreichenden Menge zusetzt. Die Verunreinigungen gehen in den Niederschlag und werden mit diesem abfiltriert. Beispiel: Diaphragma, Anode Ferrochrom, Kathode Eisen. Katholyt gesättigte Na_2SO_4-Lsg. Anolyt 25 proz. Na_2SO_4-Lsg. mit so viel Ätzkalk, daß 100 g CrO_3 im Liter und die nebenbei entstehende freie Säure neutralisiert und die entsprechende Menge Eisen ausgefällt werden kann. V = 2,5 — 3 Volt, J = 1,5 — 2 Amp./qdm. Wenn die Konz. der CrO_3 — 100 g im Liter erreicht hat, filtriert man das Eisenhydroxyd und den Gips ab und dampft zur Kristallisation des Natriumchromates ein. Der Katholyt wird bei 60 g NaOH im Liter eingedampft und das ausfallende Na_2SO_4 wieder in den Prozeß eingeführt. Der Vorgang im Anodenraum ist folgender:

$$2\,FeCr + 9\,SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Cr(SO_4)_3,$$
$$Cr(SO_4)_3 + 4\,H_2O = H_2CrO_4 + 3\,H_2SO_4,$$
$$H_2CrO_4 + H_2SO_4 + 2\,Ca(OH)_2 = CaCrO_4 + CaSO_4 + 4\,H_2O,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Ca(OH)_2 = Fe_2(OH)_6 + 3\,CaSO_4,$$
$$CaCrO_4 + Na_2SO_4 = Na_2CrO_4 + CaSO_4.$$

1) Vgl. A. Coehn und M Gläser, Z. anorg. Chem. **33**. 9.
2) Chem. Centr. **2**. 652 (1903). 3) Ib. **2**. 1395 (1903).

Nach dem Zusatzpat. kann man statt einer Chromanode eine unlsl. in einer Mischung von Chromsulfat und Natriumsulfat nehmen, welche Lsg. durch periodischen Zusatz von Kalk stets alkalisch gehalten wird. Ist alles Chromsulfat oxydiert, so wird vom Gips abfiltriert, Schwefelsäure zugesetzt und das Natriumbichromat eingedampft. Beispiel: Anolyt 100] g Na_2SO_4 und 75 g $CrSO_4$ im Liter, Katholyt gesättigte Na_2SO_4-Lsg.; das Eindampfen wie oben[1].

Dieselbe, Aufschließung des Chromeisensteins zwecks Gewinnung von Chromverbindungen[2]. Anstatt Chromeisenstein in Ggw. von H_2SO_4 mit solchen Oxydationsmitteln, welche, wie PbO_2, CrO_4 und dergl., bei der Lsg-temp. des Chromeisensteins noch beständig sind, in der zur Lsg. erforderlichen Menge zu oxydieren, kann man das Oxydationsmittel auch in geringer Menge zusetzen und durch Elektrolyse kontinuierlich regenerieren, indem man zu dem Gemisch von Schwefelsäure und Chromeisenstein etwas Chromsulfat oder Bleisulfat oder ein anderes Salz zusetzt, welches durch elektrische Oxydation eine höhere Oxydationsstufe annimmt. Bei der Elektrolyse in der Wärme bildet sich z. B. hierbei Chromsäure, welche den Chromeisenstein aufschließt, während sie selbst reduziert wird. Zweckmäßig nimmt man H_2SO_4 von 50—52° B und erhitzt auf 120—150°. Ein Überschuß von H_2SO_4 ist zweckmäßig, die gebildete Chromschwefelsäure läßt sich durch Filtration leicht von dem bei 150° als Ferrisulfat ausfallenden Eisen (in Wasser slsl.) trennen.

Verschiedenes. C. W. Roepper, Apparat zur Elektrolyse geschmolzener Substanzen[3]. Beschreibung versch. Vorrichtungen, um den bei äußerer Erhitzung am ehesten Beschädigungen ausgesetzten Boden des Arbeitsgefäßes leicht auswechseln zu können. Die Seitenwände werden mit dem Boden nicht fest vereinigt, sondern durch eine Kühlvorrichtung, welche einen Teil des geschmolzenen Elektrolyten in bekannter Weise erstarren läßt, verbunden.

C. A. Keller[4], Verfahren zum elektrischen Schmelzen und Raffinieren. Um die Verschmutzung eines geschmolzenen Elektrolyten oder eines Metalles durch die Substanz der Elektroden zu vermeiden, taucht Vf. diese nicht in die Schmelze ein, sondern erzeugt zwischen ihrer Oberfläche und den Elektroden einen Lichtbogen.

---

1) Identisch mit H. Specketer, Am. Pat. Nr. 728778.

2) D. R. P. Nr. 143251; Engl. Pat. Nr. 5902 von 1903; Wagners Jahresbericht 1. 362 (1903).

3) Am. Pat. Nr. 736020; Electroch. Ind. 1. 504; El. World 42. 303.

4) Franz. Pat. Nr. 329013.

Metalloxydpulver[1]. Man vergleiche Jahrb. **9**. 475 die Beschreibung des Ofens von Ch. P. Bary, dessen Am. Pat. Nr. 685965 in Ind. électroch. **1903**. 60 folgendermaßen beschrieben wird (Fig. 80 u. 81 auf S. 607): Der sich von dem Ofen Gérards in keiner Weise unterscheidende App. besteht aus einem Magnesiablock A, in welchem zwei durch den Kanal D miteinander kommunizierende Vertiefungen ausgespart sind. Diese werden mit dem zu verstäubenden Metall $C—C'$ angefüllt. Der Strom wird durch die Elektroden $F—F'$ zugeführt. Das bei Stromdurchgang in D hocherhitzte Metall verdampft, verbrennt in der Kammer B' mit der durch G' zugeführten Luft; das Metalloxyd wird dann in geeigneten Vorlagen kondensiert.

Carbide.

Auch diesesmal sei der Leser auf das Carbidreferat in Rothwells Jahrbuch: The Mineral Industry (Bd. 12) verwiesen. Auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie gab Moissan eine Übersicht über die hauptsächlichsten Resultate, welche er bei der Darst. der Carbide erhalten, hat ohne neue Tatsachen beizubringen[2].

Die Anschauungen desselben über die Rolle, welche die Metallcarbide bei geologischen Reaktionen spielen, beschrieb P. Rohland[3]. Wir müssen auf diese inhaltsreiche Publikation verweisen.

Calciumcarbid.

A. Allgemeines.

Ref. hat sich bereits im letzten Jahrgange des Jahrbuches[4] darauf beschränken müssen, bez. der gesamten Carbidindustrie auf die in- und ausländischen Fachblätter hinzuweisen. Er sieht sich in Anbetracht der enorm anwachsenden Literatur dieses Jahr in dieselbe Lage versetzt und kann es mit ruhigem Gewissen tun, zumal sich jedermann durch das inzwischen erschienene, sehr ausführlich geschriebene, in jeder Hinsicht empfehlenswerte „Handbuch der Acetylenindustrie“ von Caro, Vogel und Ludwig[5] aufs gründlichste über alle einschlägigen Fragen informieren kann.

Der Carbidmarkt im Jahre 1903[6]. Im Beginn des Jahres 1903 erreichte das schon Ende 1902 hervorgetretene Mißverhältnis

---

1) Vgl. unter Zinnverbindungen.

2) Chemikerz. **1**. 621 und Z. Elektroch. **9**. 870 und 872.

3) Chemikerz. **1903**. 341.

4) **9**. 478.

5) Bei Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig. 1904.

6) Ref. verdankt diese Informationen der Freundlichkeit des Herrn Holz in Nürnberg. Vgl. Jahrb. **9**. 480.

zwischen Angebot und Nachfrage seinen Höhepunkt. Es kam vor, daß einzelne der vom Carbidsyndikat unterhaltenen Lager vollkommen von Ware entblößt waren und die Verbraucher sahen sich zum Teil genötigt, von ziemlich entlegenen Niederlagen zu beziehen, was naturgemäß höhere Frachtaufwendungen zur Folge hatte. Hier und da mag nun zwar diese Knappheit einzelne Zwischenhändler veranlaßt haben, ihren Verdienst auf Kosten der in Verlegenheit geratenen Kunden zu verbessern; von einer tatsächlichen Carbidnot oder Carbidteuerung konnte indessen keine Rede sein. Das Syndikat vermied es nicht nur sorgfältig, aus dieser Situation irgendwelchen Nutzen zu ziehen, sondern es gelang ihm auch bald, das erwähnte Mißverhältnis wieder auszugleichen.

Im Februar, März und April 1903 trafen so große Posten italienischen Carbides, teilweise per Bahn, teilweise per Schiff in Deutschland ein, daß sich die Situation bald umkehrte und an Stelle der Carbidknappheit eine Überfüllung des Marktes zu verzeichnen war, zumal auch das längere Zeit stillgelegene norwegische Werk Notodden Anfang 1903 wieder in Betrieb gesetzt worden war. Dieses, sowie die italienische Fabrik (Terni) standen außerhalb des Syndikates und waren bestrebt, sowohl in Deutschland selbst als auch im Auslande an Terrain zu gewinnen. Erfolge erzielten beide Gruppen hauptsächlich in den Gebieten, in denen das Syndikat, auf Grund älterer Verträge, keine freie Hand hatte, z. B. in England, Portugal und Brasilien. Aber auch in Deutschland selbst machte sich das vermehrte Angebot bald in einer wesentlichen Verschärfung der Konkurrenzverhältnisse geltend, obgleich das italienische Carbid infolge seiner Packungsweise, teilweise auch infolge geringerer Ergiebigkeit keiner Vorliebe auf seiten der Verbraucher begegnete. Diese Verschärfung fand ihren Höhepunkt, als das neue Brandenburgische Carbidwerk zu Steinbusch in Betrieb kam. Die Verkaufspreise gingen unter den Umständen dauernd herab und waren bald an dem Punkte angelangt, an welchem die Weiterexistenz des Syndikates ernstlich in Frage stand; die damit zusammenhängende Unsicherheit des Marktes charakterisiert im wesentlichen die Lage während der ganzen zweiten Hälfte des Jahres. Die Qualität des Carbides sämtlicher Fabriken wurde im Jahre 1903 von seiten der Kundschaft vielfach bemängelt und zwar weniger der Gasausbeute als zu hohen Gehaltes an Verunreinigungen wegen. Die beteiligten Fabriken ließen nichts unversucht und scheuten keinerlei Kosten, um den Reklamationen auf den Grund zu gehen. Das Resultat derartiger Nachforschungen war denn auch fast immer: unzureichende

Appp-konstruktion der Acetylenappp. und ungenügende Ausführung oder Beschickung der Reinigungsvorrichtungen. Die auf diese Weise gesammelten Erfahrungen ließen den überraschenden Schluß zu, daß kaum etwa 10 % aller in Deutschland vorhandenen Acetyleninstallationen zeitgemäß eingerichtet und ausgerüstet sind. Man kann hieraus ersehen, wie ergiebig noch das Feld für Acetyleninstallateure und deren Fachvereine ist. Allerdings kann in der Sorge um Abhilfe hierin auch zu weit gegangen werden, wie z. B. bei Durchführung der bayerischen Acetylenverordnung unzweifelhaft zutage tritt. Die Kontrolle der einzelnen Anlagen führte hier zu so zahlreichen, vom Standpunkt der Kontrollbeamten zweifellos berechtigten Beanstandungen, daß, wäre eine brauchbare Statistik vorhanden, in Bayern an Stelle der Zunahme eine bedenkliche Verminderung in dem Bestande der Acetylenanlagen für das Jahr 1903 zu verzeichnen wäre!

Kurz vor Schluß des Berichtsjahres wurde die Tatsache der endgültigen Annahme des neuen Zolltarifsgesetzes, das für den Artikel Calciumcarbid einen Zollsatz von 4 Mk. pro Doppelzentner vorsieht, bekannt. Wenn auch die endgültige Einführung des neuen Tarifes noch in ziemlicher Ferne stand, so war doch die Frage, ob bei Abschluß der Handelsverträge der Satz von 4 Mk. in voller oder teilweiser Höhe zur Einführung gelangen, oder ob er schließlich gar fallen gelassen werden würde, ein weiteres Element der Unruhe für den ohnedies bereits unsicheren Markt. Von erheblichem Nutzen nicht nur für die Carbidindustrie, sondern auch für die Verbraucher wäre es jedenfalls, wenn bald darüber Klarheit geschaffen würde, ob und in welcher Höhe Carbid überhaupt zollpflichtig wird und wann die neuen Handelsverträge endgültig in Kraft treten werden. Vor allem muß im Interesse des Konsums vorausgesetzt werden, daß wenigstens für den Artikel Calcium-Carbid keinerlei Differenzierung zwischen den in Betracht kommenden Einfuhrländern Platz greift. —

Auch das Jahr 1903 ergab trotz aller Schwierigkeiten, die sich auf dem Markte zeigten, eine erfreuliche Zunahme des Gesamtabsatzes; eingeführt wurden in dieser Zeit nach Deutschland 14000 t gegenüber 12000 t im Jahre 1902 und 9000 t 1901. Zu dieser Steigerung sind hinzuzurechnen die Anteile, die auf die neu bezw. wieder in Betrieb genommenen Werke zu Steinbusch und Lechbruck entfallen und die in der Einfuhrstatistik naturgemäß nicht in die Erscheinung treten. Beteiligt an der Steigerung waren im ungefähr gleichen Maße die Lieferungen für Mischgasanstalten der Staatseisenbahnen einerseits und die Deckung des Bedarfes des

Zentralen- und Privatengebrauchs andererseits. Auch das Ausland, speziell der Überseehandel, weist eine progressive Entwicklung auf.

Im folgenden seien noch einige Literaturstellen angeführt, welche dem Ref. aus der Nicht-Spezialliteratur besonderer Beachtung wert erschienen: Bericht der Handelskammer in Frankfurt a. M. über den Acetylenmarkt im Jahre 1903[1]. Ausführliche und authentische Mitteilungen über die amerikanische Carbidindustrie gab F. Haber[2]. Der Vf. spricht von „überraschenden Irrtümern" bezüglich der amerikanischen Produktion, welche durch frühere Zusammenstellungen in der Z. Elektroch. und im Jahrb. gegangen sind. Es kann demgegenüber darauf hingewiesen werden, daß die Referate der deutschen Berichterstatter fast ausschließlich der Literatur entnommen sind. Sie sind und bleiben auf die Darstst. anderer angewiesen, deren Wahrheitswert sich nicht kontrollieren läßt, solange man nicht, wie Haber, in die Lage versetzt ist, sich an Ort und Stelle zu informieren. Es ist außerdem bekannt, daß in dieser Industrie Fluktuationen technischer und organisatorischer Natur an der Tagesordnung sind. So wird man sich erinnern, daß Haber unmittelbar nach seiner ausführlichen Beschreibung der United Baryum Co. von der Einstellung des Betriebes dieser Fabrik berichten mußte. Haber spricht ebenda S. 858 ausführlich über den Horry-Ofen, welcher bereits in der Z. Elektroch. **8.** 352 und im Jahrb. **8.** 460 beschrieben worden ist. Interessant ist, daß, wie Haber berichtet, es in Amerika üblich ist, die Außenwand der Carbidöfen mit Wasser zu berieseln zwecks besserer Schonung der Ofenwandung, sowie die dort übliche Methode, die Ofenarbeiter gegen die Kohlenoxyd-Stichflammen dadurch zu schützen, daß man über die Öffnung des Ofens Kühlrohre anordnet, an welchen sich die heißen Gase stark abkühlen. Haber hat bei der Arbeitsweise des Horry-Ofens, eines kontinuierlichen Ofens ohne Abstich, den Eindruck gewonnen, daß seine Energie- und Materialausbeuten von den Ausbeuten unserer kontinentalen Öfen nicht versch. sei. Das ist, soweit es Blockcarbid anbelangt, richtig, man darf aber nicht vergessen, daß in Europa das Blockcarbidverfahren auf dem Aussterbeetat steht; das Abstichcarbid ist eben in der Qualität gleichmäßiger, in großen Öfen viel billiger darzustellen als Blockcarbid, und Öfen und Elektroden werden weit mehr als beim Blockverfahren geschont. — Über die Carbidanlage der englischen Ingleton-Waterpower Co. mit Öfen von A. Parker

1) S. Chemikerz. **1903.** 1199.
2) Z. Elektroch. **9.** 357.

siehe[1]. — Über die Carbidfabrikation in Frankreich siehe[2]. — Über Canadas Carbid-, Carborundum- und Graphitproduktion siehe W. R. Lang[3]. — Die französische Carbidproduktion verteilt sich nach London El. Rev.[4] auf 17 in den Alpengegenden gelegene Fabriken, die infolge der bekannten Entscheidung des obersten Gerichtshofes über die Gültigkeit der Bullier-Patente unter einer Kontrolle stehen. Die Jahresproduktion soll zuletzt 18000 t betragen haben. Auch nach Fall der Bullier-Patente ist wegen des Zolles von 100 Frcs. pro Tonne der Import von Carbid nach Frankreich ausgeschlossen. Ebensowenig ist eine Überproduktion im Lande zu befürchten, da die vorzügliche Verkaufsorganisation der französischen Carbidproduzenten die vorzeitige Entstehung neuer Konkurrenzfabriken in Frage stellt. — Über die Carbidproduktion in Amerika siehe[5], über die Italiens[6]. — Die neue österreichische Carbidfabrik in Sebenico[7] ist in Betrieb gekommen und hat zur Reduktion des Carbidpreises in Österreich viel beigetragen. Sie soll im übrigen in den Sommermonaten unter Wassermangel leiden. — In Deutschland hat das Carbidwerk des bekannten Großindustriellen Wiede in Freyung im bayerischen Walde die Produktion aufgenommen, leidet im Sommer jedoch ebenfalls unter der Verminderung des Wasserstandes.

B. Darstellung.

C. S. Bradley ließ sich einen neuen rotierenden Carbidofen patentieren[8]. S. Figur 82. Der nach Analogie der Horry-Konstruktion gebaute Ofen besteht aus einem um die Welle *2* drehbaren Rade mit hohlem Radkranze *7*, welcher auf seiner Innenseite von U förmig-konischem Querschnitt mit Graphitplatten *9* ausgelegt ist. Die Elektroden tauchen von oben her in die so gebildete Rinne *5* ein, in welche frische Beschickung eingebracht wird. Ist ein Teil der Rinne vollgeschmolzen, so wird er durch Verschlußplatten *8* abgedeckt, der Ofen um einen entsprechenden Winkel gedreht und ein daneben liegender Teil des hohlen Radkranzes zum Schmelzen benutzt. Als neu und besonders vorteilhaft wird der im übrigen ganz alte Gedanke der Auskleidung des Ofens mit Kohleplatten angepriesen. Man soll hierdurch imstande sein, die ganze Beschickung

1) Elektroch. Techn. **1903**. 58.
2) Ib. 30; über das Bullier-Patent in Frankreich s. Electroch. Ind. **1**. 282.
3) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 531.
4) Vom 27. Februar 1903.
5) Chemikerz. **1903**. 715. 6) Ib. **1903**. 806. 7) Ib. **1903**. 886.
8) Am. Pat. Nr. 723643; Electroch. Ind. **1**. 332; vgl. Ind. électroch. **1903**. 75.

bis zur Ofenwand ohne Verlust an halbgeschmolzenen Krusten zu einem gleichmäßigen Produkte einzuschmelzen.

G. E. Cox (und Union Carbide Co.) erhielt ein Am. Pat.[1] auf ein Verfahren zur Umwandlung von Carbid-Abfallmaterial (Blockkrusten, Carbidstaub und halb umgesetzte Rohmischung) in handelsfähiges Carbid. Er behauptet, daß dieses Material infolge seiner hohen elektrischen Leitf. im normalen Carbidofen nicht eingeschmolzen werden könne. Die Hitze des Lichtbogens werde dann nicht in der Beschickung lokalisiert, sondern an den Elektroden entw. Um gute Resultate zu erhalten, müsse man darauf bedacht sein, die Elektroden möglichst weit voneinander zu entfernen, solche von hoher Leitf. zu verwenden und mit einer gegenüber der normalen verminderten Spannung und erhöhter Stromdichte zu arbeiten. — Die Behauptungen des Erfinders bezüglich des Verhaltens der Mischung sind irrig und offenbar nur aufgestellt, um ein Patent auf die Verwendung großer Carbidöfen zu erhalten, die seit einiger Zeit der besseren Energieausbeute halber allgemein gebräuchlich sind. Niemand hat bisher an der angeblich höheren Leitf. der Abfälle, welche natürlich nicht größer sein kann, als die der zum Rohgemisch verwandten Kohle, Anstand genommen, und es ist ganz unsinnig, zu behaupten, daß man Abfälle in einem normalen Carbidofen nicht einschmelzen könne. Man macht das in jedem Carbidofen, natürlich so, daß man die Krusten usw. mit frischer Beschickung mengt, um ein gleichförmiges Produkt zu bekommen.

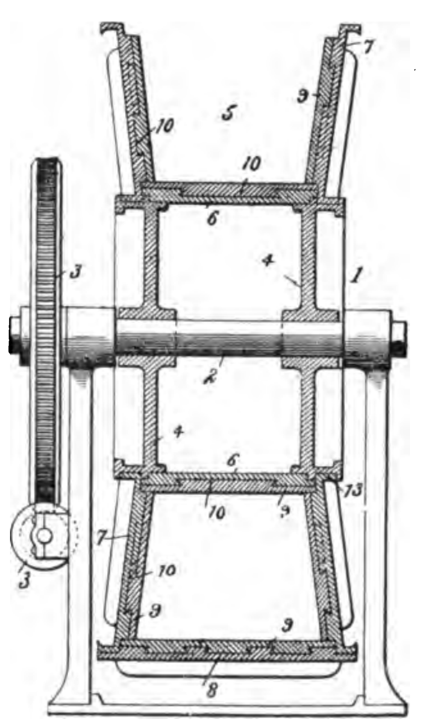


Fig. 82.

A. Badoil und J. Seron, Darstellung von Calciumcarbid[2]. Kalk- und Kohlepulver werden gemischt, mit Teer brikettiert, die Briketts auf 1000 °C. erhitzt und noch heiß in den elektrischen Ofen

1) Nr. 727095; Electroch. Ind. 1. 354.
2) Franz. Pat. Nr. 332416.

gebracht. Der Patentanspruch lautet auf Ersparnis an elektrischer Energie durch die beschriebene Vorerhitzung (!).

N. Basset und P. Germain, Neues Verfahren zur Darstellung von Carbiden[1]. Das durch Reaktion von Cyanammonium auf Kalk gebildete Cyancalcium wird sorgfältig getrocknet und in einem geschlossenen Gefäß auf den Schmelzpunkt des Zinns erhitzt, wobei sich unter Entw. von Stickstoff Calciumcarbid bilden soll (!!). Der übrige Teil der Patentschrift beschäftigt sich mit der Überführung von Cyannatrium in ameisensaures und oxalsaures Natrium.

A. N. Hélouis, L. Mauclaire und E. Meyer, Darstellung von Carbiden der Alkalien und Erdalkalien durch aluminotermischen Prozeß[2]. Ein Schamottetiegel wird zunächst mit Magnesiaziegeln und dann mit Ziegeln ausgelegt, welche aus einer Kalk-Kohlemischung bestehen, wie sie zur Carbidbildung verwandt wird. Sodann folgt eine Schicht eines aluminothermischen Gemisches, z. B. Chromoxyd und Aluminium, und zu innerst eine solche aus Kalk, Kohle und Aluminium. Beim Abbrennen des Thermitgemisches wird eine Temp. von 4000° C. erzeugt und die benachbarten Mischungen bilden Carbid. „The process is also available in obtaining Corundum, for application of which as a refractory product in metallurgical furnaces and otherwise, a claim is made[3].“

Über den Ofen von H. Nicolai berichtet El. World. **41**. 887[4].

Ein Artikel der Electroch. Ind.: Calciumcarbid und Acetylen[5] enthält Betrachtungen über die Lage der Carbidindustrie und über die Unterschiede zwischen europäischen und amerikanischen Fabrikaten, sowie über eine Untersuchung von Keller über Energie- und Acetylenausbeuten. Er erhielt in einem Ofen von etwa 220 Kw. mit 24 Kw.-Stunden aus 100 kg Kalk und

10 kg Kohle	12,4	kg	Carbid	mit	55	Kilolitern,
20 „ „	11,9	„	„	„	115	„
30 „ „	10,5	„	„	„	175	„
40 „ „	9,6	„	„	„	225	„
50 „ „	8,64	„	„	„	270	„
60 „ „	7	„	„	„	290	„
65 „ „	6,2	„	„	„	300	„
70 „ „	4,9	„	„	„	344	„

Die Ergebnisse sind graphisch übersichtlich zusammengestellt.

1) Franz. Pat. Nr. 324232. 2) Franz. Pat. Nr. 333725.

3) Nach dem Referat in J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1347. Also eine ganz durchsichtige Umgehung des Goldschmidt-Verfahrens und der Patente von Engels.

4) Z. Elektroch. 8. 350. 5) 1. 125.

H. Maxim[1], Carbidofen, s. Fig. 83. Eine Seitenwand des auf Rädern verschiebbaren, feuerfest ausgekleideten Tiegelofens ist mit übereinanderliegenden Lochreihen versehen, durch welche mit Kohleklein gefüllte Kohlerohrelektroden in den Ofen hineinragen. Den Elektrodenpaaren gegenüber werden Carbidplatten in den Ofen eingeschoben, durch momentanen Kurzschluß der Lichtbogen zwischen den Elektroden eingeleitet und dann die Beschickung von oben her in den Ofen geschüttet. Mit fortschreitender Carbidbildung werden die Elektroden allmählich herausgezogen. Man erhält demgemäß einen die ganze Länge des Ofens durchziehenden Carbidblock. Durch die Bohrung der Elektroden wird, um allzurasches Abbrennen des hocherhitzten Endes zu vermeiden, kontinuierlich Staubkohle nachgestopft. Nach Beendigung der Operation wird der Ofen fortgerollt, durch einen neuen ersetzt und in diesen die alten Elektroden wieder in der beschriebenen Weise eingeführt. — Praktische Bedeutung kann Ref. dieser Konstruktion nicht zusprechen. Abgesehen von der komplizierten und teuren Bauart der Elektroden leidet der Ofen an dem Übelstande, daß es praktisch unmöglich ist, die Elektroden von anklebendem Carbid und Teilen frischer Beschickung freizuhalten. Damit ist das Herausziehen aus dem Ofen ohne Gefahr eines Bruches der Ofenwand oder der Elektroden sehr erschwert.

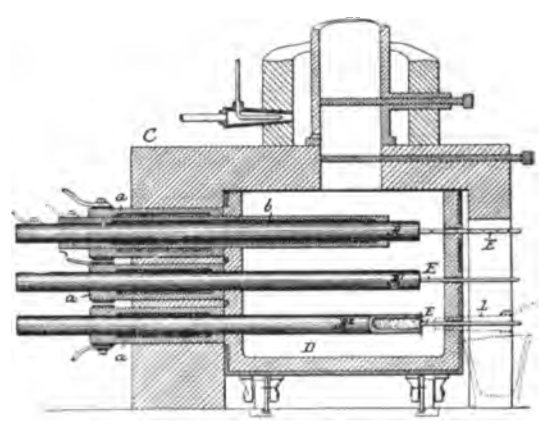


Fig. 83.

Das Verfahren von J. Scales[2] zum Zerkleinern von Carbidblocken, wie sie von der Union Carbide Co. im Horry-Ofen erhalten werden, besteht darin, daß man in die noch heißen Blöcke Löcher bohrt und gleichzeitig durch den hohlen Bohrer Wasserdampf oder Wasser einbläst. Die Bohrerspitze wird so geschont und die Blöcke lassen sich nach dem Einführen von Brechstangen in die Löcher leicht zerkleinern.

A. Rançon beschrieb die Carbidfabrikation[3].

1) Am. Pat. Nr. 719484; Electroch. Ind. 1. 250.

2) Am. Pat. Nr. 719882 und 722759; Electroch. Ind. 1. 251 und 288.

3) Bull. intern. des Electr. 22. Nr. 19 und 20.

Über die Bestimmung von Kohle in Carbiden schrieben F. A. J. Fitzgerald und H. M. Loomes. Das Verfahren beruht auf Oxydation mittels Na_2O_2.[1] — Über Probeentnahme und Analyse bei Carbid und Acetylen s. H. Gall[2].

C. Verwendungsarten und Reaktionen von Carbid und Acetylen.

Die Diskussion über die Vorgänge bei der Reduktion von Metalloxyden durch Calciumcarbid hat im Berichtsjahre eine Fortsetzung erfahren. F. v. Kügelgen wies in einer Arbeit: Über die Verbrennung des Kohlenstoffs bei der Calciumcarbidreduktion[3] nach, daß bei Einwirkung von Calciumcarbid auf Metalloxyde und Oxydchloridgemische nur bei der sehr heftig verlaufenden Reduktion des unverd. CuO 17 Teile CO auf 83 Teile CO_2 entstanden. Bei der Reduktion von durch Sand verd. CuO oder von ZnO, NiO und PbO entstand wenig oder gar kein CO. Vf. nimmt hiernach als erwiesen an, daß der Prozeß der Reduktion nur bei Ggw. eines Überschusses von Carbid und bei sehr heftiger Reaktion unter partiellem Auftreten von CO aus zweifellos primär gebildeter Kohlensäure verlaufe, indem diese durch das Carbid oder den daraus abgespaltenen Kohlenstoff zu CO reduziert werde. Ebenso wie für die leicht reduzierbaren Oxyde habe man für die Oxydchloridgemische mit leicht reduzierbaren Oxyden mit einer primären CO_2-Bildung zu rechnen. Der Vf. äußerte sich ferner dahin[4], daß entgegen der Annahme von Neumann die Erzeugung von Messing durch Reduktion von $ZnCl_2 + CuO$ durch Carbid ebenso wie die von Neusilber durch Reduktion von Kupfernickelstein praktischen Erfolg verspräche. Demgegenüber betonte B. Neumann[5], daß bei der Carbidreduktion die Verbrennung des Carbidkohlenstoffes nicht vollständig zu CO_2, sondern nur zu einem Gleichgewicht zwischen CO_2 und CO führe, welches von der Temp. und der leichteren oder schwereren Reduzierbarkeit des Metalles abhängt. Vf. maß bei der Reaktion zwischen $PbCl_2 + 2\,PbO + CaC_2$ eine Maximaltemp. von 720°, bei der doppelten PbO-Menge 650°. In beiden Fällen traten merkliche Mengen von Kohlenoxyd auf. Man dürfe jedoch nicht erwarten, daß die aus den Untersuchungen Naumanns und Bodländers bekannten Gleichgewichtsverhältnisse sich hier ganz genau wiederfinden, da auch noch andere Faktoren, wie z. B. die Verun-

1) Electroch. Ind. **1.** 410. 2) Z. Elektroch. **9.** 772. 3) Ib. **9.** 411.
4) Chemikerz. **1903.** 743. 5) Z. Elektroch. **9.** 699.

reinigungen des Carbides, eine Rolle spielen. In einer weiteren Publikation[1] beweist derselbe, daß die Carbidreduktionen keine billigere Herst-art für die Legierungen abgeben, als die bisher üblichen Methoden.

H. S. Blackmore erhielt das D. R. P. Nr. 148668 auf sein Verfahren zur Reduktion von Metalloxyden durch Metallcarbide in Ggw. eines Flußmittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Oxyde in einem geschmolzenen Bade des Flußmittels der Einwirkung der Carbide unterworfen werden, mit der Absicht, die Reaktion bei einer Temp. zu ermöglichen, welche unterhalb der Schmelztemp. des Oxydes liegt. Z. B. wird Al_2O_3 und sodann die äquivalente Menge Al_4C_3 in ein Bad aus einer Mischung von Kryolith mit $^1/_4$ Teil SiF eingetragen. Das reduzierte Al schmilzt am Boden des Bades zusammen. Der Zusatz von KF erniedrigt den Schmelzpunkt des Bades. Legierungen des Al werden dargestellt, indem man Carbide anderer Metalle als Reduktionsmittel anwendet. Die Reaktion verläuft derartig, daß CaC_2 mit Al_2F_6 zunächst Al_4C_3 und CaF_2 bildet, weiterhin reagiert das Al_4C_3 mit dem Metalloxyd. Es tritt also eine Erschöpfung an Al_2F_6 ein, welches durch CaF_2 ersetzt wird. Dann entsteht durch Einwirkung des CaC_2 auf noch vorhandenes Al_2O_3 eine Al-Ca-Legierung, aus welcher das Ca durch Zusatz von mehr Al_2F_6 oder Kryolith entfernt wird. Anstatt die Oxyde und Carbide in das Bad einzuführen, kann man sie auch im Bade erzeugen. Statt der Oxyde kann man auch komplexe Verbb., z. B. Alkalialuminate und Oxyfluoride verwenden, in welchem Falle das Carbidmetall ein Haloidsalz bildet, z. B.:

$$Al_2F_6 + 2\,Al_2O_3 + 3\,CaC_2 = 6\,Al + 3\,CaF_2 + 6\,CO.$$

Das Al wird hierbei also aus dem Fluorid und aus dem Oxyd reduziert. Zur Darst. von Legierungen verwendet man Mischungen von Fluoriden und Oxyden versch. Metalle. So gibt CuO und Al_2F_6 Aluminiumbronze.

R. Escales, Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen[2]. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle der seltenen Erden oder Legierungen derselben oder ebensolche mit Mg und mit Al bezw. die Carbide und Phosphide der seltenen Erdmetalle als Reduktionsmittel angewandt werden. Man erhält geeignete Gemische aus Ce, La, Di, Cr, Ti, Mg und Al, indem man die bei der Glühstrumpffabrikation nach Absch. des Th abfallenden Erden in einem Kryolithbade elektrolysiert.

1) Chemikerz. 1903. 1026. 2) D. R. P. Nr. 145820.

Vorteilhaft sei ein geringer Cer-Gehalt. Die Reaktion verläuft nach Initialzündung von selbst weiter, „da der Reduktionsprozeß ein endothermischer ist“ (!). Auch Metalloide, z. B. Phosphor, lassen sich auf ähnliche Weise isolieren.

P. Danckwart[1] erhitzt zum Zwecke der Metallgewinnung aus Erzen diese mit Kalk und Kohle im elektrischen Ofen. Die Menge des intermediär gebildeten CaC_2 wird so bemessen, daß alle Sulfide und Arsenide mit Ausnahme von Eisensulfid reduziert werden. — Sulfidische Zinkerze werden mit Natriumsulfat, Kalk, überschüssiger Kohle und einem Flußmittel im elektrischen Ofen erhitzt. Unter Entweichen von CO bildet sich Na_2S und Carbid und aus diesen CaS und Na, welches unter Rückbildung von Na_2S auf ZnS unter Absch. von Zn reagieren soll.

Die Chemische Fabrik Griesheim Elektron erhielt das D. R. P. Nr. 138368 auf ihr im Jahrbuch 9. 486 bereits erwähntes Verfahren zur Darst. von Alkalimetall. Beispielsweise werden 64 kg CaC_2 und 116 kg KF in einer O-freien Atmosphäre auf Rotglut erhitzt. Die Zwischenreaktionen, Bildung von CaF_2, Alkalicarbid und Zers. des letzteren, verlaufen sehr rasch; die Alkalimetalle destillieren über.

Nach R. Salvadori[2] entsteht aus CaC_2 und NH_4Cl als Hauptprodukt $CaCl_2$ und außerordentlich fein verteilter Kohlenstoff, ferner NH_3, CH_4, C_2H_6, C_2H_2 und N, erstere durch Polymerisation aus C_2H_2. Die geringen Mengen der dabei auftretenden Pyridin- und Aminverbb. sind auf den im CaC_2 enthaltenen N zurückzuführen.

H. J. Phillips und E. R. Blundstone benutzen Carbid zum Entphosphoren von Metallen und Metallgemischen, z. B. von Eisen und Stahl[3].

Zum Zwecke der Darstellung eines „denaturierten“ Calciumcarbides für die Zwecke der Weinbergskultur usw. fügt die Soc. des Carbures Metalliques zum Ausgangsgemisch noch 10 % Gips oder Calciumphosphat. Bei der Behandlung eines so zubereiteten Carbides mit Wasser entw. sich bekanntlich viel Schwefel- und Phosphorwasserstoff, welcher die dem Weinbau schädlichen Insekten und Pilze vernichten soll[4]. Wenn man nach W. P. Warren[5] nicht Wasser, sondern eine wässerige Lsg. eines

1) El. World 42. 1058.
2) Chem. Centr. 1. 754 (1903).
3) Engl. Pat. Nr. 1947 von 1902.
4) Franz. Pat. Nr. 322281; J. Choulet, Engl. Pat. Nr. 11535 von 1902.
5) Engl. Pat. Nr. 3643 von 1902.

Verzögerungsmittels von kolloidaler, seifenartiger oder viskoser Natur (Theriak, Glyzerin, Schmierseife) zusammen mit Soda und Glaubersalz oder dgl. bei der Gewinnung von C_2H_2 aus CaC_2 verwendet, so eignet sich der Rückstand im Generator angeblich besonders gut als Poliermittel für Metalle.

Im Berichtsjahre sind wieder mehrfach carbidhaltige Glühfäden für Glühlampen empfohlen worden, darunter auch Tantal-, Vanadium- und Niobcarbid im Engl. Pat. Nr. 12159/60/63 von 1903 der Siemens u. Halske A.-G.

Neue Rezepte für die Darst. von Carbidpatronen gaben Mühlenfels[1], Price[2], Todeschini[3] und Szalay[4]; meist wiederholen sich die alten Vorschläge, Carbidpulver mit Petroleum, Leinöl usw. zusammenzurühren.

Über die phantastischen Versuche zur Gewinnung „billigen" Alkohols aus Acetylen in Frankreich berichtete der U. S. Konsul in Rouen, Haynes[5]: Der Herst-preis soll weniger als 10 Pf. pro Liter betragen. „Man fügt zu C_2H_2 so viel H, um C_2H_4 zu erhalten und kombiniert dieses mit Wasser zu Alkohol. Hervorragende Chemiker prophezeien, daß die Herst-kosten des auf solche Weise gewonnenen Alkohols nur die Hälfte der Selbstkosten des deutschen Kartoffelspiritus betragen werden". Aus einem Artikel von Dr. A. Kraus: Die Alkoholfrage in Frankreich[6], kann man ein Bild davon gewinnen, welch unerhörter Unsinn in dieser Angelegenheit in die Welt gesetzt worden ist.

Chr. V. Burton und W. J. Hartley[7] vermeiden den beim Kohlen flüssigen Eisens durch Einleiten von Acetylen (welcher Vorgang an sich bekannt ist) auftretenden Übelstand, der in der Absch. fester Kohle in den Leitungen besteht und die bei der Operation vorkommenden Explosionen durch Verdünnen des Acetylens mittels eines indifferenten Gases, z. B. Generatorgas.

H. Moissan[8] beschrieb die Darstellung der Acetylenkohlenwasserstoffe und Acetylenacetylide durch die Einwirkung von C_2H_2 auf die Alkali- und Erdalkalihydride. Sie reagieren bei 100° nach der Formel:

$$2C_2H_2 + 2KH = C_2K_2,\ C_2H_2 + 2H_2.$$

1) D. R. P. Nr. 139329; Chemikerz. **1903**. 205.
2) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 861.
3) Ib. 358; Franz. Pat. Nr. 322374.
4) Elektroch. Techn. **1903**. 58.
5) El. World **41**. 607.
6) Chemikerz. **1903**. 296.
7) D. R. P. Nr. 147313.
8) Chemikerz. **1903**. 709.

Man gelangt mit Leichtigkeit von den Hydriden zu den Carbiden, indem es genügt, das Acetylenacetylid im Vakuum zu erhitzen, wobei sich C_2H_2 abspaltet. Unter gleichen Bedingungen wirken C_2H_4 und CH_4 auf die Alkalihydride nicht ein.

Derselbe gewann die entsprechenden Cäsium- und Rubidiumacetylide nach folgender Rk.:

$$3C_2H_2 + 2NH_3Cs = C_2Cs_2C_2H_2 + 2NH_3 + C_2H_4 \quad . \quad (1)$$

$$C_2Cs_2C_2H_2 + H_2O = C_2H_2 + 2CsOH \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

und studierte deren Eigenschaften. Diese Acetylide wie auch die Carbide C_2Cs_2 und C_2Rb_2 sind sehr heftig wirkende Reduktionsmittel[1].

A. E. Faworsky studierte die Natriumderivate des C_2H_2 gemeinsam mit M. Skossareff[2]. Sie erhielten aus der Mononatriumverb. nach der Gleichung $C_2NaH + J_2 = C_2HJ + NaJ$ und $C_2HJ + J_2 = C_2HJ_3$ Jodnatrium und Trijodacetylen. Hiernach sind die Formeln Berthelots für die Natriumderivate C_2NaH und C_2Na gegenüber denen von Moissan C_2Na_2, C_2H_2 richtig. CO_2 wirkt auf das sorgfältig getrocknete Mononatriumderivat nur dann ein, wenn man letzteres mit flüssigem CO_2 im zugeschmolzenen Rohr stehen läßt. Die Ausbeute an Acetylenmonocarbonsäure beträgt 75% der theoretischen. Auch ihre Bildung ist nur nach Berthelots Formel erklärlich. Die Zers. der Mononatriumverb. in Carbid und Acetylen entspricht derjenigen der Bisulfate: $2C_2HNa = C_2Na_2 + C_2H_2$ und $2HKSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$. Diese Zers. ist auch umkehrbar. Wird nämlich das C_2Na_2 längere Zeit mit flüssigem Acetylen behandelt, so gibt das Produkt mit flüssigem CO_2 Acetylenmonocarbonsäure.

F. Küspert[3] beobachtete, daß wäss. C_2H_2-Lsgg. mit geringen Mengen ammoniakalischen Kupferchlorürs das nur kurze Zeit haltbare Hydrosol des Acetylenkupfers bildet. Bei Wasserglaszusatz versagte die Rk., dagegen lieferten Gelatinelsgg. schön rote filtrierbare Sole, die auch nach Erstarren und Wiederverflüssigen der Gelatine unverändert blieben.

Gréhand und Weyl de Frank wollen[4] beobachtet haben, daß erst 46% Acetylen in Luft schädlich und erst 79% tödlich wirken. (!!) Durch das Blut absorbiert, und zwar bis zu 10%, scheint es sich hauptsächlich mit den Albuminoiden zu verbinden.

F. Morani, Herst. von Kohlenstoff aus Acetylen[5]. Die bisher für nötig gehaltene Abwesenheit der Luft in Hubous Rußkanone[6] ist nach Vf. angeblich nicht Bedingung für das Gelingen

1) Z. Elektroch. **9**. 147.
2) Chemikerz. **1903**. 1051.
3) Z. anorgan. Chem. **34**. 453.
4) Chemikerz. **1903**. 41.
5) D. R. P. Nr. 141884.
6) Jahrb. **9**. 486.

der Rk. Bei „entsprechendem“ Druck (etwa 4 Atm.) übe der O der Luft keine Oxydation auf das C_2H_2 oder seine Zers-produkte mehr aus, wirke vielmehr wie ein indifferentes Gas. Zur Verbesserung der Qualität des Acetylenrußes soll dem Acetylen vor der Funkenzers. CH_4, C_2H_6 usw. zugesetzt werden, welche einen Teil der bei der Explosion freiwerdenden Energie aufnehmen und dabei in ihre Elemente zerfallen. — Alle diese Behauptungen klingen höchst unwahrscheinlich und sind offenbar nur aufgestellt, um das Hubou-Verfahren noch einmal patentiert zu erhalten.

F. Goldschmid berichtete[1] ausführlich über das Verfahren von Hubou, A. Frank und N. Caro zur Erzeugung von Acetylenruß[2].

Nach H. C. Wideen (Carbon-Hydrate Chemical Co.)[3], Gewinnung von Kohlenstoffverbindungen, läßt sich C_2H_2 in einen Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O$ folgendermaßen überführen: Man leitet es durch eine Lsg. eines Doppelsalzes von Ammonium- und Chromoxydulsulfat, um C_2H_4 zu bilden, und dieses über erhitztes p-Bromisopropylbenzol, dann über erhitztes Natrium und mengt es darauf innig mit überhitztem Wasserdampf[4].

D. Stickstoffverbindungen aus Carbiden.

Die Cyanidgesellschaft m. b. H. in Berlin hat im Berichtsjahre ihre Position dadurch kräftigen können, daß sich versch. Carbidinteressenten zur Lieferung billigen Carbides zum Zwecke der Fabrikation von Kalk-Stickstoffdünger bereit erklärt haben, in erster Linie ein italienisches Unternehmen. Man darf erwarten, daß binnen Jahresfrist die Fabrikation im Großen aufgenommen sein wird; es werden dann also in 2—3 Jahren praktische Düngeversuche in großem Maßstabe vorliegen. Bei der Beurteilung der Situation dieser im Werden begriffenen Industrie wird man sich der Bemerkungen erinnern dürfen, die Ref. im Jahrb. 9. 449 über die Aussichten der Gewinnung von Stickstoffverbb. auf synthetischem Wege gemacht hat. Man wird ferner in Betracht ziehen, daß ein Pferdekraftjahr rund

---

1) Z. Carbidfabr. vom 22. Mai 1903.

2) Zu der Frank-Caroschen Rk. (Jahrb. 8. 466) vgl. auch R. Schenk, Über die Spaltung des Kohlenoxydes, Z. Elektroch. 9. 691. Diese Arbeit läßt einen Schluß auf die Natur der Vorgänge bei der genannten Rk. zu.

3) Am. Pat. Nr. 732480.

4) Neue Literatur über Acetylen: Leeds, Acetylen, the principles of its generation and use. London, Charles Griffin & Co. 1903. — M. A. Morel, L'Acétylène, Paris, Gautier-Villard 1903. Über das Mischen von C_2H_2 mit Kohlenwasserstoffdämpfen siehe die D. R. P. Nr. 120307 u. 142901 von Keller und Knappich, Gesellschaft für Gascarburation m. b. H., Augsburg.

1 t Carbid liefert, welche ca. 250 kg Stickstoff zu binden vermag. Dann wird man die Lage des europäischen Carbidmarktes ins Auge fassen, welche im Jahrb. 9. 480 und in diesem Jahrbuch, S. 616 ff., geschildert worden ist, und schließlich wird man sich den Salpeterimport und die Ammoniumsulfatproduktion der einzelnen Länder ansehen, wobei man finden wird, daß man eine ganz ungeheuerliche Menge Stickstoff in dieser Form dem Boden einverleibt. Überdies steigen die Salpeterimporte stark. Man kommt dann zu folgendem Schluß: Die Carbidfabriken haben infolge des zu Beleuchtungszwecken stark steigenden Konsums nicht viel Carbid übrig. Keinesfalls sehen sie sich genötigt, den Überschuß zu sehr billigen Preisen, wie sie die Cyanamidindustrie verlangt, abzugeben. Es bleibt dieser also nur übrig, minderwertiges Carbid zu kaufen (solches mit schlechter Gasausbeute und phosphorreiches, wie es hier und da in den Carbidfabriken abfällt), das allerdings recht billig erhältlich ist — ungebrochen, mit Krusten und unverpackt loko Fabrikhof der Carbidfabrik zu etwa 140 Mk. die Tonne. Selbstverständlich muß es in einer direkt neben der Carbidfabrik gelegenen Cyanamidfabrik verarbeitet werden. Das können aber vorläufig keine großen Quanten sein. Es bleibt der neuen Industrie also nur der Ausweg, selbst Carbidfabriken zu bauen oder die bestehenden Carbidfabriken zu Vergrößerungen zu veranlassen. Ihre Entwicklung ist, wie man sieht, von Faktoren abhängig, von deren Bedeutung man ein Bild gewinnt, wenn man sich erinnert, daß der Bau von Carbidfabriken ganz enorme Summen verschlingt und daß es nicht viele Unternehmer gibt, welche sich auf solche Projekte einlassen, mag die Verzinsung so gut und sicher sein, wie sie wolle. Insofern allerdings hat sich die Konstellation zugunsten der Cyanamidindustrie verschoben, als die Carbidfabrikation mit der rapide fortschreitenden Entwicklung der Kraftgewinnung aus Hochofengas, Generatorgas und Braunkohlengasen nicht mehr ganz auf Wasserkraftanlagen angewiesen ist, deren Erschließung ganz zweifellos immer schwieriger und kostspieliger wird, nachdem einmal die bequem gelegenen und leicht auszubauenden mit Beschlag belegt und ausgenutzt sind. Zieht man nun auch noch alles dieses in Betracht, dann muß man sagen, daß es doch noch recht lange dauern kann, bis der Cyanamidindustrie große Carbidmengen zur Verfügung sein werden. Nun mag sich jeder noch selber ausrechnen, wieviel Pferdekräfte kontinuierlich auf Carbid arbeiten müssen, um auch nur 10% des importierten Salpeterstickstoffs (im Jahre 1903 nach Deutschland ca. 500000 t Chilisalpeter mit ungefähr 16% Stickstoff!) durch Kalk-Stickstoffdünger zu ersetzen.

O. Sandmann[1] fand bei der Einwirkung von N auf CaC_2 bei 800—1100° eine Bindung von 14%, bei 0,5—3 Atm. bis 20% als Cyanamid. Ggw. von CO schien die Bindung zu begünstigen. Poröses Carbid gibt bessere Ausbeuten. BaC_2 gab mehrfach Cyanid; Beimengung von Na_2CO_3 verminderte die Ausbeute wegen Sinterns der Masse. An Stelle von N angewandte Luft ergab nur Karbonat.

F. E. Polzeniusz[2] mischt den Carbiden Metallchloride, NaCl, $CaCl_2$ usw. bei, was die Stickstoffaufnahme wesentlich begünstigen soll.

Den Originalbericht der Cyanidgesellschaft m. b. H., Berlin, und einen solchen über ihre Arbeiten auf dem Gebiete der Cyaniddarst. und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke mit Daten über die Entw. des Prozesses, nach welchem Pfleger das Hauptverdienst zuzuschreiben ist, findet man Z. angew. Chem. **1903**. 520[3]. Gegenüber den in der Anmerkung genannten Ausführungen der Cyanidgesellschaft betonte F. Rothe seinen Anteil an der Erfindung der Cyanamidverbb.[4] Auch H. Freudenberg machte seine Beteiligung an der Ausarbeitung des Verfahrens geltend[5].

Die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt erhielt das D. R. P. Nr. 139456 auf ein Verfahren zur Darstellung von Cyanamidmetallen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Metallkarbonate ($BaCO_3$) mit Ausschluß jedoch der Alkalimetallkarbonate, bei schwacher Glühhitze Ammoniak einwirken läßt.

Den bekannten „Cyankaliumersatz" der Cyanidgesellschaft m. b. H. behandelt deren D. R. P. Nr. 138867: Verfahren zur Cyanidlaugerei von Golderzen u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß zur Auslaugung der Erze u. dgl. die rohe, in bekannter Weise durch Umschmelzen des aus Carbiden oder Carbidbildungsgemischen und Stickstoff unter Anwendung von Flußmitteln erhaltene Schmelze

---

1) Acet. i. Wiss. u. Ind. **6**. 137.

2) Franz. Pat. Nr. 323032; Am. Pat. Nr. 725361.

3) G. Erlwein: Über ein neues Ausgangsmaterial (Calciumcyanamid) zur Herstellung von Alkalicyaniden, ebenda 533, Z. Elektroch. **9**. 842; El. World **42**. 928. Frank: Die Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Landwirtschaft und Industrie, ebenda 536, Z. Elektroch. **9**. 858; Elektroch. Ind. **1**. 423. Über den Cyankaliummarkt der U. S. ebenda 189. G. Beilbey, Überblick über den Stand der Cyanidindustrie, ebenda 591. J. Bueb, Herstellung von Cyanverbindungen, ebenda 568. F. Rößler, Über Cyanidverfahren, ebenda 591. J. Großmann, Darstellung von Cyaniden, J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1317.

4) Z. angew. Chem. **1903**. 658 mit Bemerkungen von A. Frank. Siehe ferner ebenda 753.

5) Ib. 753.

ohne weitere Reinigung, als etwaige Entfernung des überschüssigen Kohlenstoffes, an Stelle von Cyankalium benutzt wird.

Das Engl. Pat. Nr. 16298 von 1902[1] der Cyanidgesellschaft zur Darstellung von Cyanidsalzen enthält Verbesserungen des im Engl. Pat. Nr. 25475 von 1898 beschriebenen Verfahrens[2]. CaO oder $CaCO_3$ und Holzkohle werden stärker erhitzt als erforderlich ist, damit der N vom CaC_2 absorbiert werden kann, jedoch soweit als möglich unter die Carbidbildungstemp., am besten auf 2000° C., event. unter Zusatz von Metallen, z. B. Eisen, um die Leitf. des im elektrischen Ofen zu verarbeitenden Gemisches zu erhöhen. Dann wird Stickstoff oder Luft eingeleitet.

Nach P. Danckwart[3] wird zur Gewinnung von Cyaniden eine Mischung von Magnesiumnitrid, NaF und CaC_2 im N-Strom im elektrischen Ofen erhitzt. Die Produkte sind NaCN, CaF_2 und Mg. Die Schmelze aus NaCN und NaF_2 wird abgestochen, das Mg in Magnesiumnitrid zurückverwandelt und NaF und CaC_2 zugegeben, worauf die Rk. von neuem beginnt. Ferner kann man $NaNO_2$ und NaF oder Na_2S und CaC_2 in einem elektrischen Ofen erhitzen. NaCN und CaF_2 oder CaS werden abgestochen, metallisches Natrium verflüchtigt sich und wird in einer Vorlage aufgefangen.

C. B. Jacobs[4], Darstellung von Cyaniden und Aceton. Man erhitzt Kohle mit einem Erdalkalimetallkarbonat im elektrischen Ofen im N-Strome. Aus dem gebildeten Cyanid wird durch Essigsäure Blausäure gewonnen. Das zurückbleibende Acetat wird zusammen mit dem entsprechenden Karbonat erhitzt zwecks Bildung von Aceton, der Rückstand mit Kohle gemischt und von neuem in die Fabrikation eingeführt.

E. Siliciumcarbid.

Die Produktion von Carborundum in den U. S. soll wegen Störungen in der Lieferung des elektrischen Stromes und teilweiser durch den Ausstand der Anthracitarbeiter veranlaßten Betriebseinstellung 1902 nur 1800 t gegen 1900 t im Jahre 1901 betragen haben. Der Preis soll ca. 70 Pf. pro Kilogramm betragen[5]. — Es wird bei diesem hohen Preise begreiflich, daß man in Deutschland sehr wenig von Carborundum hört. Von Schmirgel kosten gute Marken nicht mehr als 30 Pf. pro Kilogramm[6].

---

1) Franz. Pat. Nr. 328031. 2) Chemikerz. 1900. 316. 3) El. World 42. 1058.
4) Ampère Electro-Chemical Co., Am. Pat. Nr. 719223.
5) Elektroch. Techn. 1903. 141; vgl. Tietruski, Chem. Z. 2. 1 u. 201.
6) Die Notiz El. World 41. 812, nach welcher die Errichtung einer deutschen Carborundumfabrik geplant sei, ist wohl irrig.

Nach R. Lang[1], der auch kurz auf die Geschichte des Carborundums eingeht, arbeiten die kanadischen Werke der Carborundum Co. mit nur 200 PS. Fast die ganze Produktion wird nach Schottland exportiert, wo dieses Material zum Polieren von Granit verwandt wird. Der Vf. gibt als Selbstkosten pro Kilogramm der rohen Kristalle 9 Pf. und des gemahlenen Pulvers 18 Pf. an.

Zur Geschichte der Siliciumcarbide s. E. Donath[2].

Es wird noch immer Reklame für Carborundum als Ersatzmittel für Ferrosilicium in der Stahlfabrikation gemacht[3]. Der Gebrauch des FeSi sei mit Schwierigkeiten verknüpft. Carborundum könne während des Abstechens ohne vorheriges Anwärmen in die Gießpfanne gegeben werden und löse sich rasch und vollständig. Auch bei der Fabrikation von Stahlknüppeln finde es vorteilhafte Verwendung. Wegen seiner Reinheit sei es besonders bei den Stahlblechfabrikanten beliebt. Auch zur Entfernung von Inkrustationen von verschmutzten Herdsohlen lasse es sich gebrauchen, indem die Krusten zu leichtflüssiger Schlacke reduziert würden. — Hier ist der Wunsch des Gedankens Vater. Ref. verweist auf seine Bemerkungen im Jahrb. **9.** 491. Man muß nach diesen reklamehaften Anpreisungen wirklich auf die Vermutung kommen, daß es mit dem Absatz des Carborundums für Schleifzwecke doch recht schlecht bestellt sei und daß nun coute que coute ein anderes Verwendungsgebiet gefunden werden soll. Wie ist es nur möglich, zu glauben, daß sich jemand finden werde, der Carborundum statt des hochprozentigen Ferrosiliciums zur Stahlreinigung nehmen würde, welches sich mit seinen wundervollen Eigenschaften so unerwartet rasch Eingang verschafft hat! Welcher Metallurge wird ein kohlenstoffhaltiges Material mit dem Eisen zusammenbringen, welches soeben entkohlt zu haben er zufrieden ist! Und wie soll man denn überhaupt das spez. leichte Carborundum mit flüssigem Stahl in innige Berührung bringen?

E. G. Acheson[4], Verfahren zur Reduktion von Metalloxyden und elektrischer Ofen. (Fig. 84.) Um bei der Darst. von Metallen und Metalloiden im elektrischen Wid-ofen die Bildung von Carbiden durch Einwirkung der Wid-kohle 3 auf die Beschickung 5 zu verhindern, wird erstere mit Carborundum oder seinem Erzeugungsgemisch umpackt. Diese Kruste wird beim Erhitzen genügend zu-

1) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 532.
2) Österr. Z. Berg- u. Hüttenw. **51.** 421.
3) Eng. Min. J. **1903.** 481.
4) Am. Pat. Nr. 718891/92; Franz. Pat. Nr. 327189; Electroch. Ind. **1.** 250.

sammenhängend und verleiht dem Kohlekern auch nach dem Zusammensinken der Charge genügend Festigkeit. Der Erfinder will diese Anordnung, insbesondere bei der Darst. von Silicium, Bor usw. verwenden. (Identisch mit Engl. Pat. Nr. 27179 von 1902.)

F. C. Weber[1], Verfahren zur Behandlung von Kaolin zwecks Darstellung von Carborundum und Tonerde. Man erhitzt im elektrischen Ofen Kaolin mit Kohle nach:

$$4(Al_2O_3 + 2SiO_2) + 21C = Al_4C_3 + 4SiC + 14CO.$$

Das Reaktionsprodukt bildet mit Wasser unter Methanbildung Tonerdehydrat, welches durch Schlemmen vom Carborundum getrennt wird.

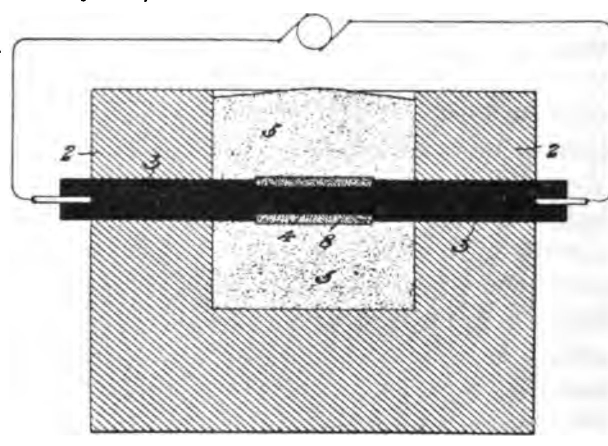


Fig. 84.

L. E. Müller[2] fertigt feuerfeste Körper aus Carborundum, Teer und Wasserglas. Die Mischung wird in Formen gepreßt und gebrannt[3].

E. W. Engels erhielt das Am. Pat. Nr. 734457 auf sein im Jahrb. 9. 492 erwähntes Verfahren zur Darst. feuerfester Geräte durch Mischen und Brennen von Carborundum mit Schamotte usw.[4]

H. Ringström[5] fertigt eine Schleifmasse für Metalle durch Mischen, Formen und Erhitzen von Eisenfeilspänen, Zinnlot und Carborundumpulver mit Chlorzinkammoniak, welches beim Erhitzen entweicht.

F. Siloxikon.

E. G. Acheson hat bei der Darst. von Carborundum beobachtet, daß zwischen diesem und der unveränderten Beschickung sich eine

---

1) Am. Pat. Nr. 728528.

2) Franz. Pat. Nr. 329232.

3) Vgl. Grempe, Z. für Beleuchtungsw. v. 30. 6. 1903.

4) S. auch desselben Engl. Pat. Nr. 25221 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1195 und Engl. Pat. Nr. 4166 von 1900, ebenda **1900**. 902; vgl. Electroch. a. Metall. **1903**. 223.

5) Schwed. Pat. Nr. 16504 von 1903, Chemikerz. **1903**. 1183.

Zone „White-stuff" findet, ein Körper, der aus Silicium, Kohle und Sauerstoff besteht und stets nur in kleinen Mengen gebildet wurde. Um ihn im Großen zu gewinnen, war es nötig, das Erzeugungsgemisch einer scharf begrenzten Temp. auszusetzen. Zu dem Zwecke verteilt Acheson in der Beschickung mehrere als Wid-körper dienende Kohlestäbe, deren Entfernung voneinander unter Berücksichtigung der Wärmeleitf. der Beschickung und der Strahlung so bemessen wird, daß in der ganzen Beschickung die geeignete Temp. herrscht, nämlich 3500—4000°. Nach Acheson genügt eine Differenz von wenigen 100°, um den Körper in Carborundum zu verwandeln. So z. B. benutzte Acheson einen Ofen von 48 Zoll Länge und 25 Zoll Breite und Tiefe. In dem diesen Ofen ausfüllenden Kohlesandgemisch wurden 4 Kerne aus granulierter Kohle von 48 Zoll Länge und $2^1/_2$ Zoll Durchmesser verteilt. Die aufgewandte Energie betrug 80 Volt mal 1500 Amp. durch 12 Stunden. Hiernach war alles zwischen den Kohlekernen befindliche Material und noch das bis 3 Zoll über sie hinaus gelegene, in Siloxikon verwandelt. Die Zeichnung Fig. 85 soll die Temp-verteilung im Ofen schematisch reproduzieren. (Mit *a*—*a* sind die Kohlekerne bezeichnet.)[1] Die Mischung wird so gewählt, daß die Kohle zur Bildung von Carborundum nicht ausreicht, vorteilhaft nimmt man Kohle: Silicium 1:2. Man erhält dann einen Körper von der Formel C_2Si_2O, bei anderem Mischungsverhältnis etwa C_7Si_7O. Das sehr feuerbeständige Produkt ist in kaltem Zustande graugrün, in heißem gelb, hat D = 2,73 und backt nach dem Anfeuchten im Feuer gut zusammen. Es soll an Stelle von Schamotte Anwendung finden. Es verhält sich „gegen saure oder basische Schlacken neutral" in geschmolzenem Eisen unlsl., wird aber durch Flußsäure angegriffen[2]. Erhitzt man es in einer sauerstoffreichen Atmosphäre, so verbrennt es nach:

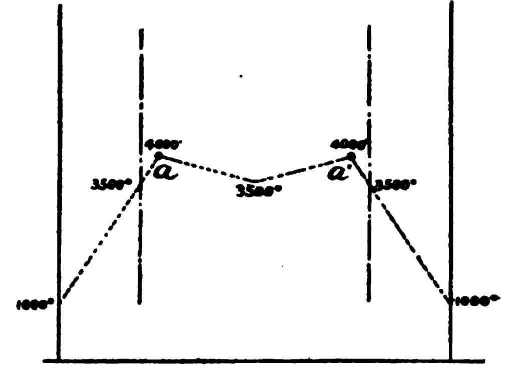


Fig. 85.

$$Si_2C_2O + 7O = 2SiO_2 + 2SiO_2 + 2CO_2$$

1) Am. Pat. Nr. 723631, Electroch. Ind. **1903**. 332.

2) Engl. Pat. Nr. 3629 von 1903; Am. Pat. Nr. 722792/93; Electroch. Ind. 1. 287; vgl. Chemikerz. **1903**. 635; Electroch. a. Metall. **1903**. 87; El. World **41**. 525 und 979.

in großen Stücken nur oberflächlich. Im elektrischen Ofen bildet es wie schon erwähnt, bei hohen Tempp. Carborundum nach

$$Si_2C_2O = SiC + Si + CO.$$

Entgegen der früheren Annahme zeigte sich, daß Carborundum unter denselben Bedingungen wie Siloxikon ebenso verbrannte[1].

Das Engl. Pat. Nr. 22898 von 1902 von W. W. und J. S. Hollings, verbessertes feuerbeständiges Material ist fast identisch mit den weiter oben erwähnten Am. Pat. Nr. 722792 und 93.

G. Diverse Carbide.

H. Moissan fand, daß beim Einleiten von C_2H_2 in die Lsgg. des Cäsium- und Rubidiumammoniums die Acetylenverbb. der Metallcarbide entstehen:

$$3C_2H_2 + 2NH_3Cs = C_2Cs_2 \cdot C_2H_2 + 2NH_3 + C_2H_4.$$

Beide Verbb. wurden genau studiert. Sie sind außerordentlich starke Reduktionsmittel. Im Vakuum auf 300° erhitzt, zerfallen sie in Acetylen und Carbid. Die beiden so entstandenen Carbide C_2Cs_2 und C_2Rb_2 wurden ebenfalls genau untersucht und beschrieben[2].

Derselbe und A. Kutznezow beschrieben ein Doppelcarbid des Cr und W, welches auf versch. Weise dargestellt wurde: 1. 100 g Cr_2O_3, 45 g WO_3 und 30 g Blasenkoke wurden im Kohleschiffchen unter einem Lichtbogen von 400 Amp. mal 75 Volt geschmolzen. 2. 10 g Cr, 7,5 g W und 0,2 g Zuckerkohle wurden mit 150 g Cu zusammengeschmolzen. Das Carbid $W_2C, 3Cr_3C_2$ bildet harte graue Kristallkörner mit Metallglanz vom spez. Gewicht 8,41. Es ist sehr beständig und wird durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angegriffen. Möglicherweise gäbe der Zusatz an W zu Chromstahlen Veranlassung zur Bildung dieser Verb. und verleihe dem Stahl neue und besondere Eigenschaften[3].

Silicium und Silicide.

K. A. Kühne[4] gewinnt Silicium und Bor in kristallinischer Form, indem er SiO_2 oder B_2O_3 mit Al und S zur Entzündung

1) E. G. Acheson, Electroch. Ind. 1. 373; vgl. hierzu A. G. Fitzgerald, ebenda 514 mit Literaturnachweisen über frühere Beobachtungen über einem dem Siloxikon ähnlichen Körper von Mabery und von Colson und Schutzenberger 1885 und 1892, sowie von C. F. Mabery ebenda 551.

2) C. R. 136. 1217; Chem. Centr. 2. 105 (1903); Elektroch. Z. 10. 45.

3) Chemikerz. 1903. 827; vgl. hierzu die wichtigen Ausführungen von J. Spüller, Chefchemiker der Poldihütte, Kladno, ebenda 165, dessen Anschauungen mit denen von Moissau und Kutznezow über die Rolle der fremden Carbide im Stahl übereinstimmen.

4) D. R. P. Nr. 147871.

bringt. Beispiele: 400 g Al, 500 g S, 360 g SiO_2; 400 g Al, 500 g S, 250 g B_2O_3. Nach Initialzündung schmilzt die Masse zu dünnfl. Schwefelaluminium zusammen, in welchem sich nach dem Erkalten Si- und B-Kristalle finden, die durch Zersetzen des Schwefelaluminiums mit Wasser leicht gewonnen werden können.

E. W. Hopkins, Verfahren zur Darstellung möglichst kohlenstofffreier Metalle, Metalloide oder deren Verbindungen auf schmelzflüssigem Wege[1]. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man die hocherhitzten Metalle oder Metalloide oder ihr Erzeugungsgemisch eine gleichfalls erhitzte Schicht eines Oxydes bezw. von Oxyden derjenigen Metalle oder Metalloide, welche im Endprodukt enthalten sein sollen, durchstreichen läßt, wobei der in ihnen enthaltene Kohlenstoff durch den Sauerstoff des Oxydes bezw. der Oxyde oxydiert wird. Will man z. B. Silicium darstellen, so erhitzt man ein Gemisch von Quarz und Kohle elektrisch auf sehr hohe Temp. und zwingt die sich entw. Dämpfe, welche aus CO, Si und C bestehen, eine vorgelegte Schicht von SiO_2 zu durchstreichen, die dabei ebenfalls auf hohe Temp. erhitzt wird. Der in die vorgelegten Oxyde gelangende Kohlenstoffdampf reduziert einen Teil der Kieselsäure, und das dabei gebildete Silicium vereinigt sich mit dem in die Vorlage hineindestillierenden zu einem gänzlich kohlenstofffreien Produkt. Auf analoge Weise lassen sich Ferrosilicium und Metalle darstellen. Die vorgelegten Metalloxyde schmelzen bei der Operation zu klaren Glasflüssen zusammen, welche infolge ihrer Reinheit technischer Anwendung fähig sind. — Das Verfahren Straubs scheint uns einen völlig neuen und äußerst fruchtbaren Gedanken zu enthalten. Es ist wahrscheinlich, daß sich auf diesem Wege auch eine Anzahl Metalle wird kohlenstofffrei darstellen lassen, deren Gewinnung in reinem Zustande sonst nur aluminothermisch möglich ist.

C. H. Homan vermischt zwecks Herstellung von Aluminiumoxyd und Silicium aus Thonerdesilikaten[2] Ton oder Kaolin mit Aluminiumpulver und erhitzt die Mischung vorteilhaft in einem elektrischen Ofen auf hohe Temp. Dabei wird SiO_2 und Fe_2O_3 reduziert und reines Silicium oder Ferrosilicium erhalten. (Diese Erfindung ist außerordentlich überflüssig. Wer im elektrischen Ofen Ferrosilicium machen will, der wird nicht seinem Erzeugungsgemisch

1) D. R. P. Nr. 138808; die Auslandspatente lauten auf den Namen von E. Straub, Franz. Pat. Nr. 324621; Ind. électroch. **1903**. 44; Am. Pat. Nr. 721638; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 423.

2) Am. Pat. Nr. 732410; Franz. Pat. Nr. 332583, Engl. Pat. Nr. 6132 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 865; Elektroch. Ind. **1903**. 426.

noch Aluminium beifügen, um dieses dann in der Schmelze als verunreinigte Tonerde wiederzufinden).

F. J. Tone, Gewinnung von Metallen und Legierungen im elektrischen Ofen[1]. Reduktionsgemische aus Oxyden und Kohle, deren Reduktionstemp. dem Siedepunkt des reduzierten Metalles nahe liegt, bilden auch dann, wenn keine überschüssige Kohle zugegen ist, häufig Carbide, indem der Dampf der reduzierten Substanz mit noch nicht in Rk. getretener Kohle sich vereinigt. Der Erfinder will diesen Übelstand auf folgende Weise umgehen (Fig. 86): Ein Gemisch von Quarzpulver und Kohle wird um eine Säule angehäuft, welche aus Kohleblöcken derart zusammengesetzt ist, daß auch zwischen die einzelnen Blöcke noch etwas Beschickung geschichtet wird. Die Säule bietet auf diese Weise dem Strom großen Wid., läßt sich also auf sehr hohe Temp. bringen. Die entw. Wärme soll sich bei dieser Anordnung über eine große Menge der Beschickung verteilen, „so daß das Fortschreiten der Rk. ein relativ langsames ist und die besten Bedingungen für das Aneinanderbacken der Partikelchen gegeben sind". Die nötige Temp. läßt sich bequem erreichen und nach Belieben festhalten. Das zunächst in Form kleiner Kügelchen die Beschickung durchsetzende Silicium soll der Carbidbildung dadurch leicht entgehen, daß es rasch abwärts fließt; auf der Herdsohle vereinigt es sich zu größeren Klumpen.

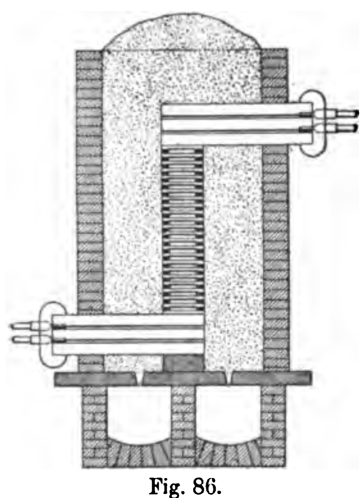


Fig. 86.

Auf die elektrolytischen Versuche über das Silicium von Th. Groß einzugehen, hat Ref. keine Veranlassung[2].

Lebeau referierte[3] über die Bestandteile der siliciumhaltigen Produkte der Elektrometallurgie auf Grund einer systematischen Zusammenstellung seiner Arbeiten. Si löst sich nicht in HNO_3 oder $CuCl_2$, wohl aber Si-haltiges Fe. Das Si kann also im Eisen nicht als solches existieren, sondern nur als Silicid und zwar kennt man: $SiFe_2$, $SiFe$, Si_2Fe. Si_2Fe bildet sich im elektrischen Ofen nur bei Si-Überschuß, kommt aber für Gußeisen nicht in Frage. SiFe diss. leicht nach: $2SiFe = Fe_2Si + Si$ z. B. beim

1) Verfahren der Carborundum Co., Am. Pat. Nr. 745122.

2) Elektroch. Z. **10.** 70; vgl. Jahrb. **9.** 493.

3) Chemikerz. **1903.** 633; Z. Elektroch. **9.** 641.

Zusammenschmelzen mit Silber. Nach dem Schmelzen findet sich nur noch $SiFe_2$, welches von dem unmagnetischen FeSi durch seine stark magnetischen Eigenschaften sich unterscheidet. Es dürfte deshalb im siliciumarmen Gußeisen nicht beständig sein. Es ist also nur $SiFe_2$ vorhanden, das sich anscheinend im Eisen löst und mit ihm nicht nur gemengt ist, da das Mikroskop keine Einlagerungen erkennen läßt und da es sich zusammen mit Eisen in den oben genannten Reagentien löst, während das kristallinische $SiFe_2$ in ihnen unlsl. ist. Es gibt drei Kobaltsilicide: Si_2Co, CoSi und $SiCo_2$, vier Chromsilicide: $SiCr_3$, $SiCr_2$, Si_2Cr_3 und Si_2Cr. Mangan bildet Mn_2Si und MnSi, die isoliert werden konnten, wahrscheinlich existiert auch Si_2Mn. Das Gleiche gilt vermutlich auch für Nickel, doch sind die Nickelsilide wegen ihrer Lsl. in den nickellösenden Reagentien schwer zu fassen.

Derselbe gewann $SiMn_2$ durch Erhitzen von 100 g einer 22,35 Mn enthaltenden Cu-Mn-Legierung mit 10 g Si in einem Lichtbogen von 400 Amp. × 70 Volt oder durch Schmelzen von 184 g Na, 264 g K_2SiF_6, 92 g Mn_3O_4 und 100 g Cu im Perrot-Ofen. Das Produkt wurde mit HNO_3 1 : 1 und 10proz. NaOH gereinigt. Glänzende Prismen, $D = 6{,}20$, weicher als Quarz, durch Reagentien weniger leicht angreifbar als das von Vigoroux dargestellte $SiMn_2$. Wird durch HCl gelöst, durch verd. Alkalilauge zerstört, von verd. HNO_3 schwer angegriffen. — SiMn wird wie Mn_2Si aus 100 g Mn-Cu-Legierung, 25 g Si bezw. 215 g K_2SiF_6, 23 g Mn_3O_4, 50 g Cu und 100 g Na gewonnen. Glänzende Tetraeder, $D = 5{,}90$, Härte zwischen 8 und 9. Von Halogenen und deren Wasserstoffsäuren leicht zerstörbar, von O und Wasserdampf unterhalb 1000° wenig angreifbar. C und Si reagieren mit dem geschmolzenen Silicid. H_2S ist bei 800° ohne Wirkung. Verd. oder konz. HNO_3 oder H_2SO_4 reagieren auch in der Wärme nicht. Wird im Gegensatz zu Mn_2Si von konz. siedender HCl nur oberflächlich angegriffen (Trennungsmethode)[1].

Derselbe und J. Figueras erhielten bei der Einwirkung von Si auf ein Gemisch von Cu und Cr, $SiCr_3$, $SiCr_2$, Si_2Cr, welche bereits von Zettel, Moissan und de Chalmot dargestellt wurden, sowie Si_2Cr_3, welches durch vierminutenlanges Erhitzen bei 600 Amp. mal 70 Volt von 100 g 12proz. Si-Cu mit 4 g Cr und Behandeln des Produktes mit 50proz. HNO_3 und verd. NaOH entstand. Vier-

1) C. r. **136**. 89. Das Referat ist dem Chem. Centr. **1903**. I, 434 entnommen. Vgl. Derselbe, Über die Gleichgewichte, welche sich zwischen dem Cu, Si und Mn bilden und über $MnSi_2$, ebenda 558. S. ferner Derselbe, Über die industriellen Siliciummangane, ebenda II, 707.

kantige Prismen. $D = 5,6$. Härte > Glas, < Quarz. Cl wirkt bei 400°, Brom reagiert bei Kirschrotglut. HCl-Glas bildet $CrCl_2$; HF löst, ebenso konz. heiße HCl, die andern Mineralsäuren sind ohne Einwirkung. Schmelzendes KNO_3 und $KClO_3$ greifen nicht an, wohl aber Alkalikarbonat sowie ihre Mischungen mit Nitrat. An trockner Luft beständig, ebenso in der Kälte an feuchter Luft. Bei 1100° oberflächlich oxydiert[1].

Nach der Soc. anon. la Néo-Métallurgie, Darstellung von Legierungen oder binären Metallverbindungen[2], werden Manganoxyde und Quarz mit Kohle in solchen Mengenverhältnissen gemischt, daß beim Erhitzen im elektrischen Ofen Verbb. von der Zus. Mn_4Si, Mn_2Si, MnSi und $MnSi_2$ entstehen, die bei der Darst. von Spezialgußeisen oder von bestimmten Stahlsorten mit geringem Mangan- und Kohlenstoffgehalt Verwendung finden sollen.

G. Gin, Verfahren zur elektrometallurgischen Behandlung von Mangansilikaten[3]. 1. Ferromangangewinnung: Das Erz (Hartmanganerz) wird mit Kalk gemischt und mit so viel Kohle im elektrischen Ofen geschmolzen, daß alles Manganoxyd reduziert wird. Die abfließenden Schlacken werden in einem zweiten Ofen zwecks Darst. von Calciumcarbid und -silicid reduziert. 2. Mangansilicid: Das Erz wird mit Kohle im elektrischen Ofen reduziert. Durch „fraktionierte" Reduktion der Schlacken in verschiedenen elektrischen Öfen sollen Siliko-Mangane mit steigendem Siliciumgehalt gewonnen werden.

Nach Chemikerz. **1903**. 512 haben die bedeutendsten europäischen Ferrosilicium-Fabriken, Jayce, Meran, Matrei, Rheinfelden, Plan-du-var, Bozel, Volta, ein Syndikat mit Verkaufsstelle in Paris gebildet.

G. Gin, Herstellung von Siliciumeisen im elektrischen Ofen[4]. Er verarbeitet Schlacken aus dem Martinofen mit saurem Futter, mit 50 % SiO_2, 34 % FeO, 10 % MnO, welchen so viel Kohlenstoff zugesetzt wird, daß je einem Atom O in der Mischung ein Atom C entspricht. Vorteilhaft wird mit 25—30 Volt und 70 Watt pro qcm Elektrode gearbeitet, um die Verflüchtigung des Si und Mn auf das brauchbare Minimum zu reduzieren.

Derselbe, Elektrische Gewinnung von Fe-Si und Fe-Mn unter gleichzeitiger Produktion von Alkalioxyden und

1) C. r. **136**. 1329; nach Chem. Centr. **2**. 94 (1903).
2) Franz. Pat. Nr. 331276.
3) Franz. Pat. Nr. 326438.
4) D. R. P. Nr. 139306; vgl. Jahrb. **8**. 471.

alkalischen Erden[1]. Man erhitzt das betreffende Sulfat mit Quarz oder Braunstein und Kohle nach:

$$SiO_2 + SO_4M + C = SiO_3M + SO_2 + CO$$

oder $$MnO_2 + SO_4M + 2\,C = MnO,\ MO + SO_2 + 2\,CO.$$

Will man FeMn und ein flüchtiges Alkalioxyd erhalten, so benutzt man statt des Sulfates das Sulfid:

$$9\,MnO_2 + 2\,M_2S = 3\,Mn_3O_4 + 2\,M_2O + 2\,SO_2.$$

Die Reduktion des Silikates oder des Manganalkalioxydes wird mit Fe bezw. Fe_2O_3 in einem elektrischen Ofen mit Vorlage, in welchem das Sublimat (Na_2O, BaO usw.) sich kondensiert, vorgenommen. Es darf nur so viel Kohle zugesetzt werden, daß sich die Eisenlegierungen bilden, aber nicht so viel, daß die Alkali- oder Erdalkalimetalloxyde reduziert oder karburiert werden[2].

Th. **Naske, Zur Kenntnis der Form des Siliciums im Eisen**, untersuchte die Einwirkung von verd. H_2SO_4, HNO_3, Ammoniumkupferchlorid, HF und KOH auf Ferrosiliciumsorten und kam auf Grund seiner Analysen zu den Schlußfolgerungen: 1. Die im Hochofen erzeugten Eisensiliciumlegierungen enthalten das Silicium der Hauptmenge nach in der Form des Silicides Fe_3Si. Bei manganreichen Legierungen wird das Eisen teilweise durch Mangan substituiert. 2. In Eisensiliciumlegierungen treten bei Eisenüberschuß mit einer Molekel des Silicides Fe_3Si eine entsprechende Anzahl Atome Eisen zu einer komplexen Molekel zusammen (ähnlich wie es bei kristallwasserhaltigen Salzen der Fall ist). 3. Ein Überschuß von Silicium bei der Konstituierung der bezüglichen komplexen Eisensiliciummolekel wird in der Lsg. in elementarer Form abgeschieden. 4. Das Silicid Fe_3Si ist in den für Eisensorten gebräuchlichen Lsg-mitteln als slsl. zu betrachten. Die Lsl. wird befördert durch die erhöhte Anzahl von Eisenatomen, welche mit dem Silicid in Verb. treten; verringert wird sie durch anwesendes Mangan. 5. Die im elektrischen Schmelzofen erzeugten hochsilicierten Legierungen enthalten das Silicium in der Form der Silicide Fe_2Si, $FeSi_2$ und $FeSi_3$, je nach dem Verhältnis des Siliciums zum Eisen und der Bildungstemp. der Legierung. Diese Silicide sind in allen Lsg-mitteln als slsl. bezw. unlsl. zu betrachten. Ein Überschuß des Siliciums scheidet sich in der Legierung in elementarer Form ab (Si_β). Dasselbe verhält sich gegen alle lösenden Agentien indifferent und wird von Schwefel nicht angegriffen[3].

---

1) Engl. Pat. Nr. 12702 von 1902; D. R. P. Nr. 143506.

2) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 872; ebenda auch die anderen Auslandspatente.

3) Chemikerz. **1903**. 481.

Th. Baker untersuchte die physikalischen Eigenschaften von FeSi mit bis 11 % Si.[1] Der Zusatz von Si zum Fe vergrößert die Elastizitätsgrenze und die Zähigkeit, vermindert jedoch die Dehnbarkeit von 3 % Si an derart, daß dieselbe bei 4 % fast Null wird. Mit steigendem Zusatz von Si steigt die Härte und die Durchlässigkeit für niedrige magnetische Felder, wogegen die Koerzitivkraft und der Hysteresisverlust abnehmen.

Sehr gründliche Beobachtungen über den Einfluß von Si und C auf den S im Fe stammen von F. Wüst und A. Schüller. Die Ansicht, daß Si eine praktische Bedeutung als Entschwefelungsmittel habe, erwies sich als irrig, denn ein Si-Gehalt von 6 % vertrug sich noch mit einem S-Gehalt von 3 %. Immerhin tritt jedoch eine Entschwefelung ein, und zwar bei niederem Si-Gehalt infolge geringer Legierungsfähigkeit von Si mit Fe_2S. Bei größerem Si-Gehalt fängt die Bildung und Verflüchtigung einer Schwefelsiliciumverb. an, bei über 20 % Si verflüchtigt sich aller S als SiS. Der C des Fe bildet mit dem S keinen CS_2, wie fälschlich allgemein angenommen wird, sondern C verflüchtigt sich stets nur als CO und CO_2. C und S können im Eisen nicht gut nebeneinander bestehen, bei 26 % S sind nur noch 0,17 % C im Fe möglich. (Stahl u. Eisen **1903**. 1128.)

H. Moissan und W. Manchot gewannen Rutheniumsilicid RuSi durch Erhitzen von 1,5 Teilen Ru, 15 Teilen Si und 5 Teilen Cu in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen bei 600 Amp. × 120 Volt in 2—3 Minuten, und Auslaugen des Produktes mit NaOH und einem Gemisch aus HF und HNO_3. Metallische Kristalle, beinahe so hart wie Diamant, im elektrischen Ofen flüchtig. $D = 5{,}4$. Sehr beständig[2].

Über die Darst. von Siliciumkupfer in Lockport durch die Gebrüder Cowles s. F. Haber[3].

A. Jouve, Anwendung von Metallsiliciden zur Konzentration von Schwefelsäure[4]. Der Erfinder empfiehlt Metallsilicide für die Konstruktion von chemischen Appp., insbesondere Ferrosilicium, bei der Darst. und Konz. von Schwefelsäure.

Hj. Lidholm beschäftigte sich mit der Analyse von Ferrosilicium[5].

1) Chemikerz. **1903**. 895.

2) C. r. **137**. 229.

3) Z. Elektroch. 363. Vgl. die Bemerkungen von G. Kroupa; Chem. Centr. **1903**. II, 810.

4) Franz. Pat. Nr. 330666.

5) Z. angew. Chem. **1903**. 1060.

Kontaktchemie.

Auf dem 5. internationalen Kongreß für angewandte Chemie hielt Bodländer einen Vortrag über die „technische Bedeutung der Katalyse[1], an den sich eine Diskussion über die Definition und das Wesen eines Katalysators anschloß. Allgemein anerkannt wurde die theoretische und experimentelle Schwierigkeit, festzustellen, ob der Zusatz eines Stoffes die treibenden Kräfte oder den sog. chemischen Wid. einzeln, oder beide gleichzeitig im Sinne einer erhöhten Rkgschw. ändert. Im alten Ostwaldschen Sinne dürfte von Katalyse nur dann die Rede sein, wenn die treibende Kraft und demnach auch das Gleichgewicht gar nicht verändert wird. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, schlägt Bredig die folgende Definition vor: Katalysatoren sind alle beschleunigenden Stoffe, deren Änderung während der Rk. nicht im stöchiometrischen Verhältnis zu der bewirkten Änderung der übrigen Stoffe steht. Bodenstein machte den dem Sinn nach ähnlichen Vorschlag, alle diejenigen Fälle als Katalyse zu bezeichnen, in denen eine Änderung der Rk-gschw. durch solche Zusätze erfolgt, welche in der Bruttogleichung der betreffenden Rk. nicht vorkommen. Hiernach sind z. B. die Fermentwirkung und ähnliche Rkk., welche mit einer allmählichen irreversiblen Änderung des beschleunigenden Stoffes verknüpft sind, als Katalysen definiert. (Dem Ref. scheint die Bredigsche Definition die präzisere zu sein.)

Bodländer bespricht in seinem Vortrag die große Reihe technischer Prozesse, welche durch die Ggw. eines Katalysators zu einer praktisch brauchbaren Gschw. gebracht werden. Unnötig ist die Anwendung eines beschleunigenden Stoffes bei allen Rkk., die zwischen anorganischen Säuren, Basen und Salzen (ausgenommen Oxydationen und Reduktionen) vor sich gehen, bei vielen organischen Rkk., z. B. Diazotierungen, und solchen Fällen, in denen die Trägheit der reagierenden Stoffe die Anwendung heftig wirkender Agentien, z. B. konzentrierter Säuren oder geschmolzener Alkalien erlaubt, und ferner bei den Rkk. bei sehr hoher Temp., z. B. den metallurgischen Prozessen.

Die wichtigsten katalytischen Prozesse der Technik sind folgende: Die Hydrolyse von Fetten und Kohlehydraten und die Vergärung der letzteren (durch Fermente, $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen), die Übertragung von atmosphärischem Sauerstoff bei der Schwefelsäurefabrikation (durch HNO_3, Pt und Metalloxyde), beim Deaconprozeß und der Bildung

1) Z. Elektroch. 9. 732 ff.

von Formaldehyd und Methylviolett (durch Cu-Verbb.), bei der Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure und Benzoesäure (durch Fe-Oxyd), bei der Oxydation des Bleiglanzes zu Bleioxyd nach Heberlein und Huntington (durch Kalk); ferner die Übertragung des gebundenen Sauerstoffs der Oxydationsmittel durch dieselben Katalysatoren, die besonders bei organischen Rkk. Bedeutung besitzt. Die Reduktion von Nitrokörpern wird durch Eisenchlorid beschleunigt, und nach Sabatier durch Metalle, die nicht nur ihrer Elektroaffinität gemäß, sondern durch andere spez. Eigenschaften die Bildung versch. Reduktionsprodukte herbeiführen. Zur Beschleunigung von Substitutionsreakk. kommen Jod und Antimonchlorid als Chlorüberträger, Al_2Cl_6 bei den Friedel-Craftschen Synthesen in Betracht. Die Kondensationsmittel, wie H_2SO_4, wirken im allgemeinen wohl nicht rein katalytisch, wohl aber scheint das bei der Ätherbildung der Fall zu sein. Von katalytischen Abspaltungen sind die Elimination der Diazogruppe durch Cuprohaloide und Kupfer nach Sandmeyer und Sakermann, von Umlagerungen die der Hydrazokörper in Benzidine durch $H^{\cdot}$-Ionen zu erwähnen. Auch die Zersetzungen von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen im Hochofenprozeß und bei der Erhitzung von Heizgasen in Wärmespeichern sind katalytischer Natur.

Im vorigen Jahrbuch[1] wurde über die lebhafte Diskussion berichtet, welche sich über das Auftreten und die Bedeutung der Zwischenreaktionen bei katalytisch beschleunigten Prozessen, z. B. der Schwefelsäurefabrikation nach dem Bleikammerverfahren, erhoben hatte. Dieselbe wird im Berichtsjahre durch F. Riedel[2] fortgesetzt mit der Behauptung, daß die Annahme von Zwischenrkk. den Grundsätzen der Thermodynamik widerspräche und daher überhaupt zu verwerfen sei. Denn der Katalysator, der im Laufe der Rk. wieder zurückgebildet wird, durchlaufe bei konst. Temp. einen Kreisprozeß und leiste trotzdem hierbei eine Arbeit. Wäre dieser Vorgang möglich, so könnte es auch ein perpetuum mobile geben usw. Diese Abhandlung Riedels wird von G. Bredig und F. Haber[3] und nur wenig später von Skrahal[4] mit Recht einer vernichtenden Kritik unterzogen. Da bei allen Katalysen das System in einen vom Anfangszustand versch. Endzustand übergeht und seine freie Energie abnimmt, so kann von einem Kreisprozeß keine Rede sein und die Riedelsche Beweisführung, die die physikalisch-chemische Forschung der letzten Jahre über die katalytischen Erscheinungen völlig wertlos

1) Jahrb. **9**. 499.
2) Z. angew. Chem. **16**. 164.
3) Z. angew. Chem. **16**. 557.
4) Ib. **16**. 621.

machen würde, ist unzulässig. Bredig und Haber schließen ihren Aufsatz mit der berechtigten Warnung, den Gang der Experimentalforschung nicht durch Schreibtischspekulationen, die einer Beschäftigung mit unverdauten Theorien entstammen, aufzuhalten und dadurch die physikalische Chemie in den Augen der Technik zu diskreditieren[1].

Von den Fortschritten in den einzelnen Gebieten der Kontaktchemie erstrecken sich wie im Vorjahre die meisten auf die Fabrikation der Schwefelsäure. Infolge der gefährlichen Konkurrenz des Kontaktverfahrens haben sich in den letzten Jahren die Versuche gemehrt, den alten Bleikammerprozeß rationeller zu gestalten. Hierüber berichtet O. Guttmann in einem Vortrag vor der Society of Chemical Industry[2]. Nach der Ansicht des Vortragenden ist auch zur Darstellung einer 98 proz. Säure das Kammerverfahren billiger als das Kontaktverfahren, wenn ersteres mit allen Neuerungen ausgerüstet ist; er berechnet den Preis von 1 t H_2SO_4 (98 %)

nach dem Kammerverfahren . . 1 £ 13 Sch. 1 d.
„ „ Kontaktverfahren . . 1 „ 18 „ 6 „

Von zusammenfassenden Arbeiten über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation ist vor allem der Vortrag Lunges[3] auf dem 5. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu erwähnen. Von den Rohstoffen kommt als Ausgangsmaterial hauptsächlich Schwefelkies nach wie vor in Betracht. Wenn auch die Produktion Deutschlands, Frankreichs und der meisten anderen Länder an diesem keiner Steigerung mehr fähig zu sein scheint, so besitzt dagegen Spanien scheinbar unerschöpfliche Lager. Die Verwendung von Zinkblende findet mehr und mehr Verbreitung, während die des sizilianischen Schwefels im wesentlichen nur auf Großbritannien und Irland beschränkt bleibt. Die Produktion der für die Bleikammern notwendigen Salpetersäure wird wohl in Zukunft auf synthetischem Wege vollzogen werden; zwar sollen in der kalifornischen Wüste Salpeterläger entdeckt sein, die den chilenischen nicht nachstehen, doch versprechen andererseits die Erfahrungen der Niagara-Werke guten Erfolg.

Im Kammerprozeß ist in den letzten Jahren das Streben nach Vervollkommnung lebhafter geworden. Die vorgeschlagenen Verbesserungen beziehen sich vornehmlich auf Versorgung der Kammern mit Luft und Wasser. Letzteres wird nicht mehr als Dampf, sondern, besonders in Frankreich, als Staub eingeführt. Einschneidende

1) Vgl. auch die Kritik der Riedelschen Arbeiten durch d. Ref. im Jahrb. **9**. 499.
2) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1331. 3) Z. angew. Chem. **1903**. 689.

Änderungen des Kammersystems werden durch die Th. Meyerschen Tangentialkammern und die sog. „Plattentürme“ angebahnt, die gute Erfolge versprechen. Auf die hinlänglich bekannte Entw. des Kontaktverfahrens geht der Vortragende nicht näher ein.

Zum Schluß gibt derselbe eine interessante statistische Zusammenstellung der Schwefelsäureproduktion der einzelnen Länder und ihrer Entw. Es wurde dargestellt, auf 100 proz. H_2SO_4 berechnet:

in England . . . im Jahre 1888:	871770 t	Davon 100000 aus Schwefel oder Gasreinigungsmasse.
„ „ 1900:	1092400 t	
in den Vereinigten Staaten im Jahre 1900:	938282 t	
„ „ 1890:	etwa die Hälfte	
in Deutschland . . . . . „ „ 1882:	279356 t	
„ „ 1898:	659554 t	
„ „ 1901:	878000 t	
in Frankreich. . . . . . „ „ 1899:	492000 t	
in Italien und Österreich . . . . . je	200000 t	
in Belgien	164000 t	
in Rußland	125000 t	
in Japan	50000 t	

G. Rauter[1] gibt eine ausführliche Darstellung der Schwefelsäurefabrikation nach beiden Verfahren, welche besonders durch den Nachweis neuer Patente Beachtung verdient.

Von den sehr zahlreichen Patenterteilungen des Jahres 1903 können in diesem Jahrbuche nur die wichtigsten, und auch diese nur kurz erwähnt werden.

Bleikammerprozeß. H. H. Niedenführ-Berlin[2] konstruiert einen Druckerzeuger für die Einwirkung von Stickoxyden auf schweflige Säure. Zu diesem Zwecke werden die Funktionen des Gloverturmes, die Denitrierung und die Säurekonz., auf zwei getrennte Apparate übertragen und zwischen beiden ein Ventilator als Druckerzeuger angebracht.

Um eine Erhöhung der Schwefligsäurekonzentration in den Röstgasen zu erzielen, schlägt H. A. Fresh-New York[3] die Absorption derselben durch Wasser unter erhöhtem Druck vor, und ihre nachherige Abgabe unter Atmosphärendruck.

Hart und Bayley[4] beschreiben eine neue Anordnung der Bleikammern. Hinter die erste Kammer wird ein Turm mit einem

1) Ahrenssche Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. S. 257.
2) D. R. P. Nr. 140825.
3) U. S. Pat. Nr. 715778. 4) J. Soc. Chem. Ind. 973.

komplizierten Röhrensystem eingeschaltet, welches eine starke und erwünschte Abkühlung, eine Durchmischung und die Abscheidung der schon gebildeten stickoxydhaltigen Schwefelsäure herbeiführt. Durch den neuen Apparat würde die Produktion der Anlage ohne weitere Mehrarbeit um 60 % gesteigert und zugleich fiele der Salpeterverbrauch von 3,5 % auf 2,5 % des Pyritschwefels.

Die übrigen meist ausländischen Patente erstrecken sich ebenfalls ausschließlich auf apparative Verbesserungen; sie beziehen sich im wesentlichen auf Regulierung der Temp., Erzeugung des notwendigen Wasserdampfes und Denitrifikation der gebildeten Säure[1].

Viel zahlreicher sind die Publikationen im Gebiete des Kontaktverfahrens. Eine Übersicht über seine Entw. wurde von Fr. Meyer, George C. Stone und Ch. C. Reese in einem Vortragszyklus in New York gegeben[2]. Die Vortragenden gehen von den im Jahre 1884 an Hänisch und Schröder erteilten D. R. P. aus und schildern ausführlich die Entw., welche der Vf. in der Bad. Anilin- und Sodafabrik und der Akt.-Ges. für Zinkindustrie, vorm. W. Grillo, genommen hat. Die Vorträge, die dem deutschen Leser, der die bekannte Knietschsche Darstellung kennt, wenig Neues bringen, werden den englischen Lesern willkommen sein.

Über den Einfluß verdünnender Gase und des Druckes auf das Kontaktverfahren berichtet Knietsch auf dem 5. internationalen Kongreß für angewandte Chemie[3]. Die experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit der Formel[4], welche das Massenwirkungsgesetz für die Gasreaktion $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ fordert; doch sind die praktischen Nutzanwendungen derselben belanglos, weil eine Steigerung der Ausbeute, z. B. durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes, mit einer beträchtlichen Erhöhung der Betriebskosten verbunden ist. Der Vortragende betrachtet daher die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf technische Prozesse als zwecklos, eine Behauptung, der in der Diskussion von Bodländer und Bodenstein widersprochen wurde.

Sehr zahlreich sind im Berichtsjahr die Versuche, das teure und gegen Verunreinigungen empfindliche Platin durch andere Kontaktsubstanzen zu ersetzen. Die wichtigsten von ihnen sind die folgenden: Die Bad. Anilin- und Sodafabrik[5] verwendet Eisenoxyd (Pyrit-Abbrand), Chromoxyd, Kupferoxyd oder Gemische dieser

1) D. R. P. Nr. 141453, 144084; Engl. Pat. Nr. 26916; U. S. Pat. Nr. 725427; Franz. Pat. Nr. 323352, 333285.

2) J. Soc. Chem. Ind. 1903. 348.

3) Z. angew. Chem. 567.

4) Jahrb. 9. 502.

5) D. R. P. Nr. 140353.

Oxyde, bezw. diese Gemische enthaltende Substanzen als Unterlagen für die Platinkontaktsubstanz. Besonders das letztere Verfahren erzielt sehr gute Resultate, da die Wirkungen des Pt und der als Unterlagen benutzten Katalysatoren sich gegenseitig unterstützen. Auch der Ver. chem. Fabriken und Ad. Clemm[1] schlagen dieselben Oxyde vor, in gleicher Weise jedoch auch die entsprechenden Sulfate. Diese Stoffe haben gegenüber dem Pt den Vorzug, daß sie gleichzeitig als Reinigungsmittel für die Röstgase dienen. Clemm und Hasenbach (Mannheim)[2] lassen die Röstgase über Cu- oder Cr-Oxyd, dann durch Filter und poröse Substanzen und schließlich zur quantitativen Umsetzung durch Pt-Masse streichen. H. Hilbert[3] verwendet ebenfalls Pyrit-Abbrand.

Die Franzosen Bonhard und Coyer[4] schlagen als Kontaktmasse Metalle der Tantalgruppe vor, die durch Reduktion der entsprechenden Oxyde im elektrischen Ofen erzeugt werden; V. Hölbling und H. Ditz[5] die Sulfate der seltenen Erden (Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Thorium), sowohl einzeln, wie besonders im Gemisch. Vorteilhaft wird ein solches aus dem bei der Thoriumsalzfabrikation als Abfallprodukt resultierenden Gemisch der Oxalate der genannten Metalle durch Überführung in das Sulfatgemisch erhalten. Der wirksamste Bestandteil ist wahrscheinlich die Ceroverb., die bei der angewandten Temp. durch SO_2 und Luft in Cerisulfat verwandelt wird, welch letzteres unter SO_3-Abspaltung wieder in die Ceroverb. übergeht.

Für die Reaktivierung „vergifteter“ Kontaktmasse sind eine Anzahl Patente erteilt worden. Die Bad. Anilin- und Sodafabrik[6] vermischt zu diesem Zwecke die Röstgase mit flüchtigen Halogenverbb., z. B. HCl, NH_4Cl, S_2Cl_2, SO_2Cl_2, $COCl_2$ oder halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen. Diese rufen eine Verflüchtigung der den Katalysator verunreinigenden Stoffe hervor und geben diesem seine alte Wirksamkeit wieder. Auch Luft oder indifferente Gase können zur Herbeischaffung der Halogenverbb. benutzt werden, doch erfolgt dadurch eine Unterbrechung des kontinuierlichen Betriebs. Die Höchster Farbwerke[7] verjagen das vergiftende Arsen mit Wasserdampf. Hierdurch sinkt allerdings die katalytische Kraft des Pt zunächst, kann aber durch Einwirkung trockener Röstgase wieder auf ihren ursprünglichen Wert gehoben werden.

---

1) D. R. P. Nr. 142410 (Zus. zu Nr. 136134).
2) U. S. Pat. Nr. 716985, 729735. 3) Engl. Pat. Nr. 9453.
4) Franz. Pat. Nr. 321573. 5) D. R. P. Nr. 142144 u. 149677.
6) D. R. P. Nr. 142895; Franz. Pat. Nr. 324751; Engl. Pat. Nr. 20915.
7) D. R. P. Nr. 135887; Engl. Pat. Nr. 4026; Franz. Pat. Nr. 318861; U. S. Pat. Nr. 720361.

Von Interesse für die Theorie des Kontaktprozesses sind die folgenden Verfahren: Die Höchster Farbwerke[1] leiten die ungetrockneten heißen Röstgase durch einen Kanal, in dem ihnen mit $FeSO_4$ imprägnierte Kiesabbrände entgegengeführt werden, und kühlen hierbei den Gasstrom allmählich auf 350° ab. In den kälteren Zonen wird dann das noch vorhandene Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Luft von den Ferroverbb. unter Bildung von Ferrisulfat absorbiert, und dieses Ferrisulfat wird an der heißen Zone in Fe_2O_3 und SO_3 zerlegt. Das neugebildete Fe_2O_3 besitzt eine außerordentliche katalytische Wirksamkeit. Zugleich wird der in den Abbränden noch vorhandene Sulfidschwefel verbrannt.

Bei hoher Temp. geht bekanntlich die Rk. rascher vor sich, kommt jedoch eher zu einem Stillstand; diesen Übelstand vermeidet Ferguson[2] dadurch, daß er das halb umgesetzte Gasgemisch von neuem mit einem großen Überschuß von Luft versetzt und so durch Massenwirkung das Gleichgewicht zugunsten des gebildeten Schwefeltrioxyds verschiebt. Le Blanc und Kraus[3] dagegen schlagen vor, das Gasgemisch, nachdem die Rk. bei 500° zum Stillstand gekommen ist, auf 400° bei Ggw. von Pt abzukühlen und so die Oxydation möglichst zu beendigen.

Um eine zu hohe Temp-steigerung ohne Regulierung von außen zu verhüten, zerlegt die Akt.-Ges. für Zinkindustrie vorm. W. Grillo[4] den Rk-raum in mehrere Kammern, die durch ein System enger Röhren verbunden sind. Durch diese Anordnung wird eine gleichmäßige Durchmischung des Gasgemisches erzeugt. Als Kontaktmasse sind alle bekannten wirksamen Stoffe verwendbar. Ein ähnliches System von inneren Temp-reglern wird von H. Rabe[5] vorgeschlagen. Auch zwei Patente der Soc. d. Fabr. des Produits Chim. de Tenteleva[6] enthalten apparative Verbesserungen des Kontaktapparates.

Um eine möglichst große Oberfläche der Kontaktmasse der Berührung mit den Rk-gasen auszusetzen, verwenden die Ver. Chem. Fabriken in Mannheim[7] ein platiniertes Asbestgewebe, welches unter Zwischenlegung eines weitmaschigen Drahtgewebes so in den Rk-raum eingespannt ist, daß die Gase durch dasselbe hindurchstreichen müssen und ihnen kein anderer Weg offen bleibt.

---

1) D. R. P. Nr. 139554.
2) U. S. Pat. Nr. 723595.
3) U. S. Pat. Nr. 726076.
4) D. R. P. Nr. 138695.
5) D. R. P. Nr. 143593.
6) Franz. Pat. Nr. 321275; Engl. Pat. Nr. 11969.
7) D. R. P. Nr. 142855; Franz. Pat. Nr. 323491; Engl. Pat. Nr. 16206.

Verfahren, um die Röstgase vor der Berührung mit der Kontaktmasse vollständig zu reinigen und von allen vergiftenden Beimengungen zu befreien, werden von der Soc. Anon. La Metallurgie nouvelle[1] angegeben.

Von den Verfahren, welche zur katalytischen Darst. anderer Stoffe führen, verdient wohl zunächst ein Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik Erwähnung, welches die Darst. von Sulfurylchlorid zum Gegenstand hat[2]. Schwefeldioxyd und Chlor vereinigen sich nämlich in flüssigem Zustande bei Ggw. von Kampher, Eisessig oder Ameisensäure sofort miteinander. Zweckmäßig läßt man flüssiges Chlor unter Abkühlung in starkem Strome in eine Lösung von Kampher in Schwefeldioxyd einfließen.

Zwei Verbesserungen am Deaconprozeß bringt O. Dieffenbach. Das bisherige Verfahren leidet an dem Übelstand, daß sich das katalysierende Kupferchlorid infolge der hohen Rk-temp. verflüchtigt, sich zunächst an den hinteren Teilen des App. festsetzt und schließlich z. T. verloren geht. Dies kann durch eine ringförmige Anordnung, die das Salzsäureluftgemisch zu einem Kreislauf zwingt, vermieden werden[3]. Ferner wurde bisher das Gasgemisch zur Vorwärmung auf die Rk-temp. durch von außen geheizte eiserne Röhren geleitet. Diese wurden angegriffen, und das gebildete Eisenchlorid ging in den Kontaktapp. über und machte den Katalysator unwirksam. Dieser Übelstand wird vermieden[4], wenn man nur die Luft vorwärmt, natürlich auf entsprechend höhere Temp., und erst im Kontaktapp. mit dem kalten Chlorwasserstoff vermischt. Dieser Kunstgriff ist natürlich auch für solche Verfahren anwendbar, welche andere Katalysatoren wie Kupferchlorid benutzen.

Als solche werden von Ditz und Margosches[5] die Verbb. seltener Erden, besonders die Chloride empfohlen, wie sie bei der Fabrikation der Thoriumsalze abfallen. Die Rk. zwischen Chlorwasserstoff und Sauerstoff beginnt in ihrer Ggw. oberhalb 200° und verläuft am günstigsten zwischen 350 und 480°. Die Ausbeute beträgt dann 75—90%.

Die synthetische Bildung von Ammoniak bei Ggw. von Kontaktkörpern ist Woltereck[6] patentiert worden. Leitet man ein Gemisch von Luft und einem wasserstoffhaltigen Gase, z. B. Leuchtgas, über auf Rotglut erhitztes Eisenoxyd, so entsteht Ammoniak; bei

1) Franz. Pat. Nr. 326850; U. S. Pat. Nr. 742502.
2) D. R. P. Nr. 138531.
3) D. R. P. Nr. 143828.
4) D. R. P. Nr. 145744.
5) D. R. P. Nr. 150226.
6) D. R. P. Nr. 146712; Franz. Pat. Nr. 332591.

Anwendung von Leuchtgas bilden sich auch Amine, die erst durch Einleiten in stark alkalische Lsgg. oder durch Vermengen des Katalysators mit Kalk zerstört werden müssen. An Stelle des Eisenoxyds sind auch andere Metalloxyde, die die Übertragung von Sauerstoff vermitteln, z. B. Chromoxyd und Wismutoxyd, verwendbar.

Das Woltereck sche Verfahren gewinnt besondere Bedeutung durch die Bemühungen Ostwalds, auf katalytischem Wege Ammoniak zu Salpetersäure zu oxydieren[1]. Als Kontaktkörper können die Metalle der Platingruppe, ferner die höheren Oxyde der Metalle Pb, Mn, Fe, Ag, Ni, Co, Cu verwendet werden. Das Temp-optimum liegt bei 300°. Trotz des günstigen Verlaufes der Laboratoriumsversuche ist es noch nicht gelungen im technischen Betriebe die Ausbeute höher als bis zu 75 % des theoretischen Wertes zu steigern, doch ist dies für die Zukunft zu hoffen.

Schließlich sei noch über ein ebenfalls zukunftreiches, katalytisches Verfahren berichtet, das wiederum von Ostwald und seinem Schüler Gros angegeben wird, nämlich die sogenannte Katatypie. Originalmitteilungen sind von den Erfindern noch nicht publiziert worden; man ist daher über die Einzelheiten des Verfahrens gar nicht, und über das Wesen desselben nur durch einen Vortrag Ostwalds in der freien photographischen Vereinigung zu Berlin unterrichtet, über den sich Referate in den Fachzeitschriften finden[2].

Das photographische Negativ besteht aus fein verteiltem metallischen Silber oder Platin, denen bekanntlich eine hohe katalytische Wirksamkeit zukommt. Diese kann man direkt wie indirekt zur Herst. gefärbter Positive benutzen. Ein solches unmittelbares Verfahren ist z. B. das folgende: Preßt man auf ein Negativ ein mit Pyrogallol und einer schwach oxydierenden Lsg., z. B. $KBrO_3$, getränktes Papier, so entsteht auf diesem ein braunes Positiv, da das Pyrogallol durch das Silber der photographischen Platte nach Maßgabe von dessen Menge katalytisch oxydiert wird. Besser als dieses direkte ist jedoch ein indirektes Verfahren, nämlich die Einschaltung von Wasserstoffsuperoxyd. Wird das Negativ mit einer verd. ätherischen Lösung von H_2O_2 übergossen, so wird dieses an den vorher belichteten Stellen zersetzt, und es entsteht ein unsichtbares Bild, welches durch Pressen auf Gelatinepapier übertragen werden kann. Dasselbe kann mit Hilfe von allen Stoffen, die bei Oxydation oder Reduktion gefärbte Produkte geben, sichtbar gemacht

1) Engl. Pat. Nr. 698 (1902); Franz. Pat. Nr. 317544; Schweiz. Pat Nr. 25881 (1902); vgl. Z. Elektroch. 9. 485, 687.

2) Vgl. auch Roth, Z. f. den physik. und chem. Unterr. 16. 151.

werden. Ferrosalze geben z. B. ein gelblich-braunes Bild, das mit Ferrocyankalium blau, mit Gallussäure schwarz-violett wird. Aus ammoniakalischer Mangansalzlsg. entsteht Mangansuperoxyd, das mit Anilin das Anilinschwarz bildet. Als Beispiel für eine Reduktion durch H_2O_2 sei die Behandlung mit Ferricyankalium erwähnt. An den reduzierten Stellen entsteht durch Kupfersalz braunes unlösliches Ferrocyankupfer usw. Auch ohne einen photochemischen Prozeß kann man Zeichnungen und Bilder auf katalytischem Wege vervielfältigen, indem man nämlich mit Oxalsäurelsg. auf einer mit Permanganat bestrichenen Fläche das Bild aufzeichnet. Auf den nicht reduzierten Stellen entsteht Braunstein. Von der Zeichnung kann dann mit Hilfe von H_2O_2 ein unsichtbares Bild gemacht werden, da nur die nicht gezeichneten Stellen katalytisch wirksam sind. Man erkennt, daß die Mannigfaltigkeit der erzeugten Farben fast unbegrenzt ist, da man durch geeignete Wahl des oxydierenden oder reduzierenden Stoffes fast jede Nuance darstellen kann. Da H_2O_2 oder die durch dieses erzeugten Superoxyde Leim, Gummi und Gelatine gerben, ihnen aber nicht die Fähigkeit nehmen, Druckerschwärze festzuhalten, so lassen sich auch fast alle photochemischen Druck- und Reproduktionsverfahren mittels katalytischer Prozesse rasch und billig ausführen. Wenn auch die Einzelheiten dieser Methoden noch nicht völlig ausgearbeitet sind, so steht doch schon fest, daß die Katatypie ein prägnantes Beispiel für die Bedeutung katalytischer Erscheinungen für die Technik ist.

Metalle.

Alkalimetalle.

Eine gute Erklärung für die Vorgänge bei der schmelzfl. Elektrolyse von Alkaliverbb. auch in den großen Bädern der Praxis geben die von Lorenz und Le Blanc ausgeführten und angeregten Arbeiten. So zeigten Le Blanc und Brode[1], daß in reinen Ätznatronschmelzen nur Na- und OH-Ionen enthalten sind, sich also in mit freiem Na versetzten, also wasserfreien Natronschmelzen an der Anode neben Sauerstoff auch Wasserstoff infolge Entladung der Hydroxylionen bilde. Hieraus resultiert, daß eine gute Ausbeute bei der elektrolytischen Natriumgewinnung dann eintreten wird, wenn das

1) Z. Elektroch. 8. 697, 717, 817; Jahrb. Elektroch. 9. 509.

an der Anode entstehende Wasser nicht zur Kathode gelangen kann. Sie stellten ferner einen Zers-wert der wasserfreien Schmelze bei 2,2 Volt fest.

Nach der Theorie von R. Lorenz[1] über die Elektrolyse geschmolzener Salze werden die an der Kathode abgeschiedenen Metalle von den Schmelzen teilweise gelöst, teilweise in die sogenannten Metallnebel übergeführt, so daß die Schmelzen gänzlich mit mehr oder minder feinen Tröpfchen, Nebeln, Dämpfen angefüllt werden. Der Vorgang ist analog einem Verdampfungsvorgang und hängt mit der Dampfspannung der Metalle bei der Abscheidungstemp. zusammen. Gelangen die kathodischen Nebel an die Anode, so tritt Rückbildung in die ursprüngliche Substanz der Schmelze ein. Diese Theorie erklärt sehr einfach die Verminderung der Polarisation an den Elektroden einerseits und die Verminderung der Stromausbeute andererseits, den Einfluß der Stromdichte (Sättigung der Schmelze mit Metallnebeln), die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temp. der Schmelze usw.

R. Lorenz und W. Clark[2] schließen daher, daß ein hauptsächliches Moment zur Erzielung großer Stromausbeuten die Einkapselung der Kathode sein müsse, da diese den Übertritt der Metallnebel in die Nähe der Anode hindere; sie wenden diese Anschauung mit Erfolg auf die besonders schwierige Darst. von K aus geschmolzenem Ätzkali an.

Bei der hohen Arbeitspannung von 10—15 Volt kann wegen Zwischenleiterwirkung zur Herst. der Kapsel kein Metall verwendet werden. Geeignet erwies sich Magnesit der Veitscher Magnesitwerke in Veitsch (Steiermark). Ein 10 cm hohes, zylindrisches Gefäß mit 2,5 cm innerem Durchmesser und 5 mm Wandstärke diente als Schutzglocke der aus 3 mm starkem Eisendraht bestehenden Kathode, die durch ein 3 mm-Loch des Tiegelbodens gesteckt wird. Als Anode dient ein 5 cm breites Eisenblech, das 10 cm tief in die Schmelze eintaucht. Der Tiegel wird mit der Öffnung nach unten aufgehängt. Nach beendigter Elektrolyse läßt man etwas abkühlen, daß sich die Öffnung des Tiegels mit Ätzkali schließt, und steckt den Tiegel dann unter Petroleum. Wird er nach Abkühlen zerbrochen, so findet man ihn völlig mit massivem K gefüllt. 13,4 Amp. ergaben während 71 Minuten bei 15 Volt Klemmspannung 15,5 g reines K oder 58 % Stromausbeute.

1) Lorenz und Sacher, Z. anorgan. Chem. 28. 385; Helfenstein, Z. anorgan. Chem. 23. 306. Lorenz, Z. Elektroch. 1895. 318; 1901. 277, 753.

2) Z. Elektroch. 9. 269.

K siedet bei 670°, Na bei 742°, die Dampfspannung ist also bei gleicher Temp. bei K größer als bei Na, die Metallnebelbildung wird mit all ihren Nachteilen somit beim K größer als bei Na sein und erklärt dies die größere Schwierigkeit bei der Herst. M. Le Blanc und J. Brode[1] hatten darauf hingewiesen, daß die außerordentlich

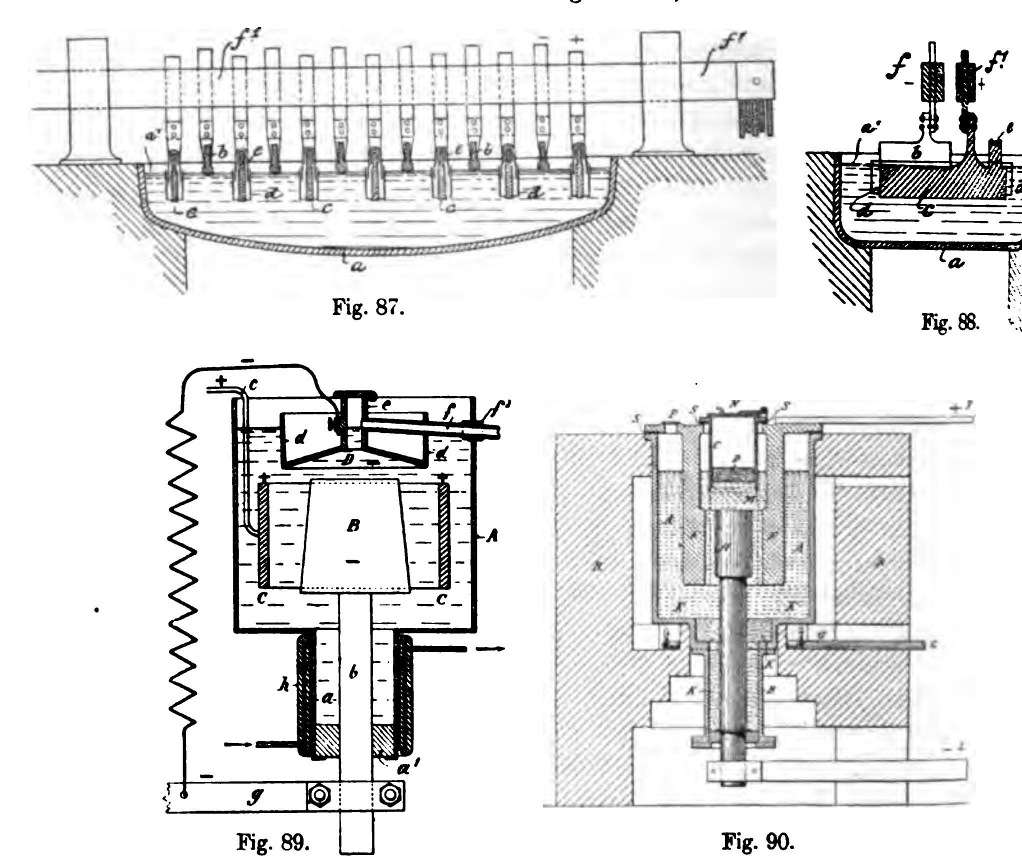


Fig. 87. Fig. 88. Fig. 89. Fig. 90.

hohe Oxydierbarkeit des K bei seiner Elektrolysiertemp. die K-Gewinnung erschwere.

In der Technik wird die Hauptmenge des Na nach dem Patente von Rathenau und Suter[2] bezw. der Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen[3] hergestellt (Fig. 87 u. 88), einer Ausführungsform des Castnerschen Patentes, das bekanntlich die Elektrolyse geschmolzenen Ätznatrons in der Nähe der Schmelztemp. betrifft. H. Becker[4] schlägt

1) S. o. 2) D. R. P. Nr. 96672.
3) Engl. Pat. Nr. 21027, (1896) der Aluminium-Industrie A.-G. Neuhausen.
4) D. R. P. Nr. 104955 vom 21. Jan. 1899; U. S. Pat. Nr. 663719.

einen Elektrolyseur vor (Fig. 89), der sehr an den Castnerschen App. (Fig. 90) erinnert, jedoch im Widerspruch zu den in den Patenten von Rathenau und Suter niedergelegten Erfahrungen steht. Nach denselben[1] ist die Gewinnung der Alkalimetalle bedeutend erschwert, wenn die Kathoden tief in die Schmelze eintauchen. Becker führt die Kathode *B*, wie Castner, durch den Boden ein. Ein Sammeltrichter *D* für das aufsteigende Natrium ist durch einen geeigneten Widerstand mit der Kathode verbunden, dient also als Hilfskathode, um ein Wiederauflösen des Metalles in der Schmelze zu hindern. Die Anode *C* ist etwas seitlich vom Trichter *D* angebracht. Wegen der heftig wallenden Bewegung des Elektrolyten im Betriebe ist der Beckersche App. wohl nur ganz schematisch aufzufassen.

Becker verwendet als Elektrolyt ein Gemisch von Ätznatron und kohlensaurem Natrium. Es ist jedoch nicht ersichtlich, welche Vorteile dasselbe bringen soll. Sein Verfahren soll in Riouperoux (Jsère) mit Appp. von 1250 Amp. angewendet werden. Die Kosten einer Anlage für 500 kg Na Tagesproduktion gibt der Erfinder wie folgt an[2]:

Anlagekosten:

Gebäude und Grund	33440 Mk.
14 Elektrolyseure für 5000 Amp.	13600 „
Diverses	7360 „
	54400 Mk.

Betriebskosten für 360 Arbeitstage:

400 t Elektrolyt à 18 Mk.	72000 Mk.
500 PS à 40 Mk.	20000 „
18 Arbeiter, 1 Vorarbeiter, 1 Betriebsleiter und 1 Buchhalter	58000 „
Unterhaltung der App.	14400 „
5 % Zinsen	2720 „
Diverses	5440 „
Produktionskosten für 180 t Na	172560 Mk.
„ „ 1 kg	à 1 Mk.

Das Verfahren von Darling[3] soll nach F. Haber[4] kurze Zeit bei Philadelphia in Betrieb genommen, jedoch bald wieder eingestellt worden sein. Nach demselben wurde Ätznatron und Salpeter zwischen röhrenförmigen Diaphragmen aus Magnesiazementmasse elektrolysiert.

1) Z. Elektroch. **4**. 369, **5**. 44.
2) Electroch. Ind. **1**. 16, 574.
3) Jahrb. **1902**. 510.
4) Z. Elektroch. **9**. 369.

Th. Ewan, Glasgow, schlägt[1] zur Herst. von Na ein poröses Diaphragma aus Natriumaluminat oder Al_2O_3, allein oder mit anderen Materialien gemischt, vor. Die Beseitigung des sich rings um die Anode bildenden Wassers wird durch einen Luftstrom oder einen anderen Gasstrom, der durch den Elektrolyten oder über demselben im Anodenraume streicht, erleichtert.

Nach Angaben von J. W. Richards[2] erzeugt die Niagara Electrochemical Co. Na nach Castners Patent für Herst. von Natriumsuperoxyd und Cyaniden (letztere in Perth Amboy bei Rößler und Haßlacher). Ausbeute bei der Na-Gewinnung nahezu theoretisch, wenn die Temp. 5° über Schmelzpunkt des Na liegt und nahezu 0, wenn diese Temp-differenz 20° übersteigt. Ein konischer Eisentopf von 45 cm Durchmesser und 60 cm Tiefe ist in Mauerwerk eingelassen. Durch einen unteren, 30 cm langen röhrenförmigen Ansatz wird die Kohlekathode eingeführt und durch geschmolzenes Ätzalkali gedichtet. Die Kathode umgibt eine 150 cm weite runde Ni- oder Fe-Anode, von ihr durch einen 12,5 cm weiten Zylinder aus Ni-Drahtnetz getrennt. In einem Topf werden 110 kg Ätznatron bei 5 Volt, einer Anodenstromdichte von 150 Amp. pro qdm und einer Kathodenstromdichte von 200 Amp. pro qdm elektrolysiert. 120 solcher Töpfe nehmen 1000 PS auf und produzieren täglich 2820 kg Na.

Das Na wird durch Überleiten von Luft in Eisenröhren in Superoxyd mit 95—97 % Na_2O und 3—5 % Karbonat übergeführt.

H. E. Patten und M. R. Mott[3] scheiden Natrium aus Lösung von Natriumjodid in Aceton ab, bei einer Stromdichte von 3,6—5,17 Amp. pro qcm ohne Diaphragma; dieselben Vff. scheiden Li aus Lsgg. von Lithiumchlorid in Pyridin und Aceton ab. Die Elektrolyse verläuft regelmäßig bei wasserfreien Lsgg., da die geringste Menge Feuchtigkeit einen Kathodenniederschlag von hohem Wid. erzeugt. Ebenso erhielten die Vff. Li-Niederschläge aus Lsgg. von Lithiumchlorid in reinem Aceton und in Buthylalkohol.

Eine interessante Methode zur elektrolytischen Natriumgewinnung mittels Wechselströmen beschreibt C. Hambuechen[4]. In einem Al-Kessel wird NaOH geschmolzen; zwischen einer Al- und Fe-Elektrode wird als Diaphragma ein perforiertes Aluminiumblech angewendet, das von der Al-Elektrode durch Porzellan isoliert ist. Es

1) Am. Pat. Nr. 745958 vom 1. Dez. 1903; The Cassel Gold Extracting Co.. Franz. Pat. Nr. 330987 vom 7. April 1903.

2) Electroch. Ind. 1. 14; Elektroch. Techn. Nov. 1902.

3) S. Seite 428. 4) Electroch. Ind. 1. 488. S. Seite 421.

wurde mit 9 Amp. gearbeitet und eine beträchtliche Menge Na erzielt. Die Al-Elektrode hindert selbst bei 40 Volt Spannung den Stromdurchgang nach der Eisenelektrode. Ihre Abnutzung soll nur 0,5 g pro 50 Amp.-Std. betragen haben. Wesentlich sei auch hier die genaue Einhaltung einer Maximaltemp., um gute Ausbeuten zu erhalten, diese wurde zu 73 % bestimmt.

Patente.

Ashcroft, Engl. Pat. Nr. 12377 von 1903. Verfahren und App. für die Darst. von Alkalimetallen durch Elektrolyse.

Chem. Fabrik Griesheim Elektron, D.R.P. Nr. 140737 vom 27. März 1902. D. R. P. Nr. 138368 vom 23. Okt. 1904. Alkalimetallgewinnung durch Zersetzen von Alkalifluoriden mit Al oder mit Carbiden.

C. F. Burgeß und C. Hambuechen Madison, Am. Pat. Nr. 732616 vom 30. Febr. 1903 und 12. März 1903. Erhitzen von Elektrolyten durch Elektroden, welche als Wid. für niedrig gespannten Wechselstrom ausgebildet sind. So kann bei der Elektrolyse von Caust. Soda der Anodenraum wärmer gehalten werden als der Kathodenraum.

Erdalkalimetalle.

Das im Jahrb. 1902 beschriebene Verfahren zur Calciumdarst. von Borchers und Stockem wurde von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld weiter verfolgt und wird Calcium von diesen hergestellt, das Verfahren hat hierbei eine Änderung erfahren. Im D.R.P. Nr. 96672 schlagen Rathenau und Suter für die Gewinnung von Natrium Kathoden vor, welche die Oberfläche des Elektrolyten lediglich berühren, und an welchen sich dann das Metall sammelt. Analog wurde nun von Suter und Redlich die Calciumherst. durchgeführt[1]. Die Elektrode berührt zunächst den Fluß nur an der Oberfläche, dann setzt sich eine kleine Lage Ca an, man zieht nun etwas hoch, die Lage von Ca tritt an Stelle der Berührungselektrode und man erhält successiv eine Stange von Ca unter der Elektrode.

Die Etablissements Poulenc Frères et Meslans in Paris[2] verwenden bei der Elektrolyse geschmolzener Calciumsalze ($CaCl_2$) geschmolzenes Aluminium als Kathoden und erhalten auf diese Weise Legierungen bis zu 97 % Ca. Diese Legierungen sollen besonders bei der Stahlherst. Verwendung finden.

Über die Darst. von Baryum berichtet A. Guntz[3]. Man kann dieses Metall in reinem Zustande erhalten, wenn man ein Amalgam

1) Elektroch. Werke Bitterfeld, Engl. Pat. Nr. 20655 vom 25. Sept. 1903.
2) D. R. P. Nr. 144777 vom 18. Jan. 1902.
3) Z. Elektroch. 1903. 34.

von 3 %, welches durch Elektrolyse einer Lsg. von $BaCl_2$ mit einer Quecksilberkathode gewonnen ist, konz. Destilliert man das Amalgam von 60 % Ba mit Vorsicht im luftverd. Raume bei 900 °, so bleibt in dem Eisentiegel das reine Ba zurück. Es ist ein weißes, bei 850 ° schmelzendes Metall, das leicht flüchtig ist und mit Leichtigkeit Wasserstoff und Stickstoff absorbiert. Es löst sich in $BaCl_2$ leicht zu einer Verb. Ba_2Cl_2 auf. Bei der Einwirkung von Na auf zusammengesetzte Ba-Halogenide erhält man kristallisierte Verbb. vom Typus BaX, NaX, worin X die Halogene J, Br, Cl, F bedeutet; diese Verbb. spielen eine große Rolle bei der Elektrolyse von Ba-Na-Chloriden.

H. E. Patten erhält Abscheidung von metallischem Ca aus alkoholischen Lösungen[1] bei 110 Volt und einem Platindraht von 0,16 qcm als Kathode, hierbei passierten 16 Milliamp. die Zelle. Als Elektrolyt diente eine Lsg. von geschmolzenem Ca in Nafreiem Äthylalkohol.

Erdmetalle.

Aluminium.

Über Al-Fabrikation in Amerika berichtet F. Haber in sehr ausführlicher Weise[2]. Durch den Rechtsstreit der Pittsburg Reduction Comp. mit der Electric Smelting and Aluminium Comp. sind eine Reihe von Einzelheiten aus dem amerikanischen Betriebe bekannt geworden. Die Pittsburg Reduction Comp. produzierte 1896 mit 6000 PS täglich ca. 4 t, hat inzwischen' ihren Kraftverbrauch auf 15500 PS gesteigert, eine kanadische Filiale in Shawinigan Falls geschaffen und die Errichtung eines neuen, mit 12000 PS arbeitenden Werkes in Massena N. J. in Angriff genommen.

Die Bäder, in denen Aluminium gemacht wird, sind eiserne Kästen, die auf vier niedrigen eisernen Füßen stehen und mit Kohle gefüttert werden. Jeder Kasten mißt bei 1,80 m Länge rund 1 m in der Breite und 1 m Höhe. Auf den Boden wird zunächst eine Schicht von Holzkohle (10 cm dick) gebracht, welche die Wärmeleitung nach abwärts einschränkt, und darüber ein Eisenblech gelegt, dessen Ränder 10 cm hoch aufgebogen sind und sich an die Eisenwand anlegen. Mit Hilfe von Nieten wird dieser aufgebogene Rand an die Badwand und an die längs dieser geführte negative Stromschiene befestigt. Nunmehr bringt man eine Paste von Teer und Kohlepulver in den Kasten und formt daraus einen dicken Boden-

1) Electroch. Ind. 1. 418; s. Seite 428. 2) Z. Elektroch. 9. 360.

belag, welcher an der einen Schmalseite des Troges etwa 40 cm, an der anderen etwa 48 cm unter der Oberkante des Eisenkastens bleibt. In diese Masse werden Stücke alter Anoden hineingeschlagen, um die Leitf. zu erhöhen. Die Neigung des Bodens läßt das Aluminium im Bade nach der einen Schmalseite zu ablaufen, an welcher es abgestochen wird. Denn im Gegensatz zu dem, was Vf. über das schweizerische Verfahren gesagt worden ist, wird seit mehreren Jahren in Niagara Falls das Aluminium durch Abstechen aus dem Bade entfernt. Für diesen Zweck ist in dem Eisenkasten ein Loch vorgesehen. Vor dieses wird nach Herst. des schiefen Bodenfutters eine Kohleplatte gelegt und eine hölzerne Form in den Kasten gebracht, welche zwischen sich und den Eisenwänden rings herum etwa 20 cm Spielraum läßt. Dieser Spielraum wird mit der Paste aus Kohle und Teer gefüllt und darauf der so weit vorgerichtete Kasten 15 bis 24 Stunden im Ofen geglüht. Die Holzform glimmt dabei weg, während die Kohle-Teerpaste zu einer massiven Masse im Feuer erhärtet. Der Kasten enthält jetzt einen massiven Block von Koks, der nicht bis zum oberen Rande hinaufreicht und in dem eine breite, gegen die Abstichöffnung zu geneigte Koksrinne ausgespart ist, welche das Schmelzgut aufnimmt und den Arbeitsraum bildet. Hierin wird nun der Elektrolyt eingeschmolzen, der aus natürlichem Kryolith, aus Fluoraluminium und Tonerde besteht. Häufig wird auch Flußspat zugesetzt. In dieses etwa 15 cm tiefe Bad tauchen vier Reihen von je 10—11 Anodenkohlen. Diese Anodenkohlen sind neu 45 cm lang, und ihr kreisförmiger Querschnitt mißt 44 qcm. Jede Anode nimmt 250 Amp. auf, das Bad insgesamt also 10000 Amp. In die Anoden ist je eine Kupferstange hineingetrieben, welche die Verlängerung der Anodenlängsachse bildet und an stromzuführende, hochkant gestellte, längs über dem Bade hinlaufende Kupferbleche in leicht lösbarer Art geklemmt ist. Die Anoden tauchen bis auf 3 cm vom Boden in das Bad. Die Spannung pro Bad hat man im Laufe der Jahre immer weiter zu erniedrigen gelernt. Vor neun Jahren, als man noch mit kleinen Bädern arbeitete, bedurfte man 7—8 Volt. Indem man zu immer größeren Dimensionen überging, kam man auf 6 und schließlich auf wenig über 5 Volt hinab. Die Temp. des Bades wird so tief als möglich gehalten. Sie überschreitet nicht den Schmelzpunkt des Kupfers, also nicht 1065°. Sie ist naturgemäß keine gleichförmige, so daß man mit der Angabe 900 bis 1000° der Wahrheit am nächsten kommt. Das Bad friert beständig an den Rändern ein wenig ein, so daß sich dort Krusten bilden, die von Zeit zu Zeit von den Arbeitern mit zugeschärften

Brechstangen abgeschlagen und in das Bad zurückgestoßen werden. Die Öfen halten fünf bis sechs Monate und werden täglich einmal abgestochen. Ein origineller Kunstgriff besteht darin, daß eine Schicht Kohlenpulver auf die Badoberfläche gegeben wird. Sie schützt die Arbeiter vor der Strahlung, vermeidet den durch die Strahlung bedingten Wärmeverlust, vermindert den Luftzutritt zu dem Teil der Anoden, welcher dicht über der Badoberfläche sich befindet und dem Wegbrennen besonders ausgesetzt ist, und vermindert den Verdampfungsverlust. Indem man die Tonerde, welche zum Nachfüttern des Bades dient, auf diese Kohleschicht aufgibt, hat sie Gelegenheit, ihren kleinen Gehalt an Feuchtigkeit zu verlieren, ehe sie ins Bad kommt. Um sie in dieses zu bringen, genügt es, sie hinabzudrücken. Die Kohlepartikeln steigen wieder auf und schwimmen unbenetzt vom Bade oben, während die Tonerde im Bade sich löst. Neue Bäder liefern zunächst eine Sekundaqualität Aluminium, welche in die Stahlfabrikation geht. Ihre Verunreinigungen sind Eisen und Silicium, wesentlich herrührend aus dem natürlichen Kryolith, der zur Beschickung verwendet wird, und unreinerer Tonerde, die man zu Anfang verwendet. Nach einiger Zeit beginnt man auf Reinaluminium zu arbeiten, indem man reine, aus Deutschland importierte, oder drüben erzeugte Tonerde zum Füttern des Bades benutzt. Die Menge der Fluoride, welche durch Verdampfung verloren geht, ist so klein, daß eine merkliche Zufuhr von Silicium zum Bade durch deren fortlaufenden Ersatz nicht stattfindet. Mithin muß sich ein Gleichgewicht herausbilden, bei dem das entstehende Aluminium nur so viel Silicium und Eisen enthält, als aus Anoden und mit der Tonerde als Kieselsäure und Eisenoxyd hineingekommen ist. Das sind äußerstenfalls wenige Zehntel, öfters nur Hundertstel Prozente. Der Prozeß erfüllt die Bedingungen rentabler Aluminiumfabrikation, die Wärme möglichst zusammen und zugleich die Temp. möglichst tief zu halten, sehr vortrefflich, aber er ist unvermeidlich verbunden mit Stromverlusten, an denen die von Lorenz und seinen Schülern studierten Metallnebel starken Anteil haben. Die Stromausbeute ist sehr schwankend. Untersuchungen, die von einem hervorragenden amerikanischen Technologen vor wenigen Jahren an einem Betriebsofen angestellt wurden, ergaben z. B.:

Spannung	5,5	Volt,
Stromstärke	7520	Amp.,
Aluminiumausbringen in 24 Stunden . . .	43,1	kg,
Amperestunden pro Gramm Aluminium . .	4,19	„

Gramm Aluminium pro Amperestunde in Prozent der Theorie	71 %,
Kraftverbrauch pro Kilogramm Aluminium .	31 E. PS-Std.[1]

Eine Versuchsserie, bei der dem Spannungsverbrauch der Fabrik in seinen einzelnen Teilen nachgegangen wurde, ergab: 45 Öfen in Serie geschaltet nahmen 7460 Amp. bei 296 Volt auf. Spannung pro Ofen im Mittel 6,58 Volt. Der Spannungsverbrauch in den Badverbb. ergab sich im Mittel zu 0,525 Volt. Die danach auf das einzelne Bad entfallende Spannung von 6,055 Volt verteilte sich wie folgt:

Von der horizontalen Anodentragstange bis zum oberen Ende der Anoden	0,402 Volt,
in den Anoden	0,85 "
in der Badauskleidung	1,00 "
Summa	2,252 Volt.

Sonach ergibt sich die „reine“ Badspannung zu 3,803 Volt. Natürlich ist dies ein theoretischer Wert, da man weder widerstandsfreie Badauskleidung, noch widerstandsfreie Anoden hat. Wohl aber zeigt die Zusammenstellung, wie verschieden die Werte der Badspannung ausfallen, je nach den Stellen, zwischen denen man mißt. Rechnet man vom oberen Ende der Anode bis zur Eisenwand des kathodischen Troges, so liefert dieser Versuch 5,653 Volt Badspannung, während aus dem Gesamtverbrauch an Spannung in der Badreihe 6,58 Volt für die einzelne Zelle sich berechnen.

Man verliert günstigenfalls immerhin doch 20—30 % vom Strom, und oft auch mehr. Die Ursache liegt freilich nicht allein in den Metallnebeln, sondern auch in den Kurzschlüssen, welche alle Augenblicke eintreten, wenngleich die Anoden, die sämtlich einzeln von Hand reguliert werden, dauernd unter Beobachtung sind. Der große Bedarf der Stahlindustrie an Aluminium legt den Gedanken nahe, entweder direkt Beauxit oder doch eine stark unreine, und damit ungemein viel billigere Tonerde im Bade zu benutzen und so ein eisen- und siliciumhaltiges Material zu erzeugen, das für die Stahlindustrie noch verwendbar wäre. Nach den Erfahrungen Halls lassen sich indessen die Bäder mit diesem unreinen Material nicht führen.

---

1) In seinen neuesten Mitteilungen gibt Joseph W. Richards an, daß die Spannung am Bade etwas über 5 Volt, der Kraftverbrauch pro Bad 65 PS beträgt. Aus seinen Angaben über Ausbringen und Kraftverbrauch ergeben sich 30 PS-Stunden pro Kilogramm.

Nach J. W. Richards[1] soll man beim Hall-Prozeß nicht mehr als 20 % Al_2O_3 dem Kryolith zufügen, da es sonst zum Teil ungelöst bleibt. Kryolith schmilzt bei 800° und die Arbeitstemp. betrage 900—1000°. Die Bildungswärmen von

NaF	109700 Cal.	4,7 Volt,
AlF_3	296000 „	4,0 „
Al_2O_3	392600 „	2,8 „

lassen es als sicher erscheinen, daß die Elektrolyse eine primäre Zers. von Al_2O_3 bedeute, er selbst habe gefunden, daß die Zers. bei 2,2 Volt schon vor sich ginge, was der Zers-spannung von 2,8 Volt für Al_2O_3 abzüglich 0,6 Volt für die Oxydation von C gut entspreche.

G. Gin bespricht[2] die physikalischen und chemischen Bedingungen, welche, wie von Minet zusammengestellt, allgemein bei industriellen Elektrolyten erfüllt sein sollen: ein niedriger Schmelzpunkt des Elektrolyten, geringeres spez. Gewicht des geschmolzenen Elektrolyten gegenüber Al, geringe Dampfspannung und geringstmöglicher elektrolytischer Widerstand. In chemischer Hinsicht muß der Elektrolyt zu den am wenigsten exothermen Verbb. gehören.

Die Polarisationsspannung einiger Elektrolyte ermittelte Gin für

Al_2F_6	2,49
Al_2O_3	2,19
Al_2S_3	1,27.

Der Unterschied im Energieverbrauch bei den verschiedenen bisher vorgeschlagenen Elektrolyten beträgt kaum einige Pfennige pro Kilogramm Al, der Preis desselben ist also weniger von einer geringeren Zers-spannung, als vom Preise des Elektrolyten selbst abhängig. G. Gin schlägt[3] die Gewinnung von Al durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Al-Fluorid und Na-Sulfid vor. S. a. S. 665.

Der nunmehr beigelegte, 13jährige Patentstreit[4] in Amerika zwischen der Pittsburg Reduction Comp. und der Electric Smelting and Aluminium Comp. drehte sich im wesentlichen um die Patente von Ch. S. Bradley vom 23. Februar 1883 U. S. A. Nr. 464933 und 468148, die am 8. Dez. 1891 und 2. Febr. 1892 erteilt und ausgegeben wurden. Nach denselben wird Al dadurch aus seinen Erzen oder Verbb. dargestellt, daß ein Teil derselben durch den Strom in geschmolzenem Zustand erhalten und gleichzeitig elektrolytisch zersetzt wird, während die übrige ungeschmolzene

1) Electroch. Ind. 1. Jan. 1903. 2) Z. Elektroch. 1903. Nr. 32.

3) Engl. Pat. Nr. 964 von 1903; im D. R. P. Nr. 148627 vom 3. Sept. 1902 schlägt Gin ein geschmolzenes Gemenge von Al_2F_6 6 NaF + Al_2S_3 3 Na_2S vor.

4) Zirkular der El. Smelting Comp.; Z. Elektroch. 9. 541 u. 927.

Masse das flüssige Material umgibt. Mit Rücksicht auf dieses Patent hat die Pittsburg Red. Comp. ihren Sieg im Februar 1893 über die Cowles Electric Smelting and Aluminium Comp. errungen, da Bradleys Patente vor Cowles die Gewinnung von Al im allgemeinen zeigten. Die Cowles Electric Smelting Comp. war geschäftlich ruiniert und ihre Aktionäre gründeten die neue Electric Smelting and Aluminium Comp., welche die seit 1897 im Besitze von A. H. Cowles befindlichen Bradley-Patente erwarb und auf Grund dieser Patente die Pittsburg Red. Comp. wegen Verletzung der Bradleyschen Patente beklagte. Das Gericht bejahte die Patentverletzung, und die Pittsburg Red. Comp. verglich sich mit der Electric Smelting and Al. Comp., welche ersterer Gesellschaft die Lizenz auf Bradleys Patente gab, wodurch diese bis 1909 das Monopol auf Al-Herst. in Amerika erhielt, die Hall-Patente wären lange vorher abgelaufen.

Durch diesen breiten Patentstreit wird das geschichtliche Werden der Aluminiumfabrikation, die durch die Namen Héroult und Hall gekennzeichnet ist, wieder in den Vordergrund des Interesses gebracht[1].

Das erste franz. Patent von Héroult Nr. 175711 vom 23. April 1886 behandelt die Elektrolyse von Al_2O_3 in einem Kohletiegel bei Kryolithzusatz. Héroult benutzte zuerst $AlCl_3$, $2\,NaCl$ als Zusatz zu Kryolith, fand aber bald, daß das Doppelsalz sich unter dem Einflusse der Luft in Al_2O_3 umwandelt und daß nur der Zusatz des letzteren einen regelmäßigen Betrieb gestattete. Péchiney in Salindres, welcher Al nach dem Natriumverfahren herstellte, gab Héroult den Rat, nur Al-Legierungen herzustellen, da nur diese eine größere Industrie ermöglichen würden. Demgemäß begann Héroult zunächst 1887 mit der Gewinnung von Al-Legierungen in Neuhausen und nahm sein Verfahren zur Reinaluminiumerzeugung erst wieder zusammen mit Dr. Kiliani auf, als er 1888 hörte, daß Hall in Amerika in größerem Maßstabe Reinaluminium erzeugte. Im Jahre 1890 verkaufte dann auch seine Gesellschaft Reinaluminium. In seinem 1. franz. Pat. fehlt der Hinweis auf einen kontinuierlichen Prozeß durch fortgesetzten Zusatz von Al_2O_3, er beschreibt vielmehr den diskontinuierlichen Vorgang, wonach nach Schmelzung und Elektrolyse der Beschickung diese aus dem Ofen genommen wird. Nach Héroult-Verfahren arbeiten:

Aluminium-Industrie-A.-G. Neuhausen a. Rh. . . . . 4500 PS,
„ „ „ Rheinfelden . . . . 5000 „

1) J. W. Richards, Electroch. Ind. 1. 158 (1903).

Aluminium-Industrie-A.-G. Lend-Gastein-Rauris, verfügbar 15000 PS, von den angegebenen PS arbeitet ein Teil auch auf Carbid,
Société Electromét. Franç. La Praz (Savoyen) . . . . 3000 „
Compagnie des Produits Chimiques d'Alais St. Michel . 2000 „
British Aluminium Comp. Foyers . . . . 6000 „
(zum Teil für Carbid).

Das Verfahren von Hall wurde im Febr. 1886 zuerst versucht, am 9. Juli 1886 wurde das Patent nachgesucht, dessen Erteilung am 2. April 1889 geteilt erfolgte. Obgleich Héroult im Mai 1886 Patente in den Vereinigten Staaten erhalten wollte, wurden Hall die diesbezüglichen Patente für Amerika erteilt: Nr. 400664, 400665, 400666, 400667 und 400766. Die ersteren Patente beanspruchen die Verwendung von Doppelsalzen von Al-Fluorid mit den Fluoriden der Erdalkalien und Alkalien; Nr. 400667 beansprucht die Aufrechterhaltung der Kontinuität des Prozesses durch Hinzufügen von Tonerde in dem Maße, wie das Bad an Tonerde verarmte, und durch Ausschöpfen oder Abstechen des erzeugten Al ohne Unterbrechung des Prozesses. Nr. 400766 beansprucht die Herst. von Al durch Auflösen von Tonerde in geschmolzenen Doppelfluoriden des Al, hierauf folgendes Durchleiten des elektrischen Stromes durch die geschmolzene Masse. Es ist also nicht Hall, sondern Bradley, der die Erhitzung der geschmolzenen Al-Verbb. durch den Strom bei gleichzeitiger Elektrolyse vorschlug.

Hall, obwohl von Cowles auf die größere Bedeutung der Al-Legierungen aufmerksam gemacht, blieb von Anfang an bei der Darst. von Reinaluminium und fabrizierte im Nov. 1888 mit 125 PS in Pittsburg. Jetzt sind nach Hall bezw. Hall-Bradley in Betrieb:

10500 PS am Niagarafall,
5000 „ an den Shawinigan Falls,
12000 „ in Massena im Bau {(1200 PS Sept. 1903 in Betrieb gesetzt).

Der chemische Teil der Verfahren von Hall und Héroult ist heute genau gleich und beruht auf dem Zusatze von reiner Al_2O_3 zu Doppelfluoridbädern (meistens Kryolith). Der Unterschied beruht nur noch auf kleinen Abweichungen im Bäderbau und Betrieb; diese sind, soweit Ref. orientiert ist, vorhanden und ist daher die Bemerkung von J. W. Richards[1], die europäischen Fabriken hüllen ihre Arbeitsweise deshalb in so tiefes Geheimnis, weil sie die amerikanischen Appp. so genau kopiert haben, nicht zutreffend.

1) Electroch. Ind. 1. 158 (1903).

Der Vollständigkeit wegen seien noch einige ältere Literaturangaben über Al-Darst. angefügt (nach F. Winteler, Aluminiumindustrie): Du Percy[1] benutzte Kryolith, dem er Kochsalz beimengte, erstmalig zur Al-Darst. durch Reduktion mit Na; Rose[2] elektrolysierte Kryolith, dem er Kochsalz beimengte; Th. Bell[3] empfiehlt die Elektrolyse von Al_2Cl_6 oder Kryolith unter Anwendung von Anodenkohlen, welchen Tonerde vor ihrer Fabrikation beigemengt wird.

Neuere Vorschläge zur Al-Fabrikation haben keine Bedeutung erlangt. G. Gin erzeugt[4] durch Elektrolyse von $ZnCl_2$, 2 NaCl Zink-Natrium und läßt dieses auf Chloraluminium und Bauxit einwirken, wodurch sich das $ZnCl_2$, 2 NaCl regeneriert. Ein anderer Vorschlag[5] von G. Gin geht wieder von der Elektrolyse geschmolzener Sulfide aus und zwar von einem geschmolzenen Gemisch von Kryolith und Aluminium-Natriumsulfiden: Al_2F_6 6 NaF + Al_2S_3 3 Na_2S, ein Gemenge, das durch Fällung von Al-Fluorid mit Schwefelnatrium erhalten wird. Es genügen zur Elektrolyse 5—6 Volt und 0,6 Amp. pro qcm. Zur Erzeugung des Al-Fluorides wird Bauxit mit Flußsäure behandelt und durch Zusatz von Al_2O_3 sollen nur die Kieselsäure, Titansäure und das Eisen ausfallen und Al_2F_6 zurückbleiben. Dasselbe wird konzentriert und calciniert. Die bei der Elektrolyse sich bildenden S-Dämpfe werden zur Gewinnung von SO_4H_2 benutzt, die für die Erzeugung von Flußsäure aus dem bei der Elektrolyse verbleibenden NaF benutzt wird. (Dieses Verfahren wird der jetzigen Al-Industrie sicherlich keine Konkurrenz bereiten, da die Kosten des Ginschen Ausgangsmateriales in der Wirklichkeit ein Vielfaches der jetzigen sein werden, von den Schwierigkeiten bei der Elektrolyse ganz abgesehen.)

Taddei[6] in Turin will über hoch erhitzte, mit Kohle gemengte Tonerde Chlor leiten, das man durch Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes erhält. Der gleichzeitig gewonnene Natriumdampf wird zur Reduktion des erhaltenen $AlCl_3$ verwendet. Nach W. Rübel[7] in Berlin wird möglichst reiner Kaolin bei 1800° geglüht und dann gemahlen und mit Calciumphosphat, H_2SO_4 und Petroleum zu einem Brei verarbeitet. Der Brei wird in Tiegeln unter Ausschluß der Luft, in Kohlestaub verpackt, bei 1200—1600° geglüht. Man erhält

1) Bull. de l'inst. royale (London) 1855.
2) Pogg. Annalen 1855.
3) J. of arts (London) 1862.
4) Franz. Pat. Nr. 334132 vom 25. Juli 1903.
5) D. R. P. Nr. 148627 vom 3. Sept. 1902.
6) Am. Pat. Nr. 715625 und 715626.
7) D. R. P. Nr. 140231 vom 3. Jan. 1902.

nach dem Erkalten eine obere Schlackenschicht (meist pulverförmig) und einen unteren Metallregulus aus Al mit etwas P und Si verunreinigt. Nach einem 2. Patent[1] wird der Mischung von Ton, Calciumphosphat, Petroleum und Kohle Kalk zugesetzt, wodurch man nach Erhitzen auf Rotglut Reinaluminium in einem Arbeitsgang erhält.

Wegen der großen Bedeutung des Wertes des Rohmateriales für die Aluminiumfabrikation (1 kg Al und 2 kg Al_2O_3) werden nachstehend die neueren Vorschläge für Al_2O_3-Herst. aufgeführt. Nach Ch. M. Hall[2] wird bei der Extraktion von Bauxit oder ähnlichem Material mit Ätzalkalilsg. (Verfahren von K. J. Bayer) ein Zusatz von Kalk gegeben, um das Vorhandensein von kohlensaurem oder kieselsaurem Natron in der Lauge zu hindern. Nach einem weiteren Patent von Hall[3] wird Bauxit zur Reduktion seiner Verunreinigungen mit Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 durch elektrisches Erhitzen vorbehandelt, aus dem Ofen genommen, event. zerkleinert, und dann erst der eigentlichen Schmelzung unterworfen. Die Vorbehandlung soll das Auftreten großer Gasmengen und damit das Herausschleudern der Charge bei der Schmelzung vermeiden.

Nach Peniakoff[4] geschieht die Reinigung des Bauxites durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome nach dem Gegenstromprinzip. Das Eisenoxyd verwandle sich in Schwefeleisen und dieses könne mit Säuren (Schwefelsäure usw. und SO_2) zersetzt werden, ohne daß Tonerde in Lösung ginge.

F. C. Weber[5] erhitzt kaustizierten Kaolin, welcher mit Kohle vermischt wurde, im elektrischen Ofen:

$$4(Al_2O_3 + 2SiO_2) + 21C = Al_4C_3 + 4SiC + 14CO.$$

Die resultierende Masse wird in Wasser geworfen und ergibt nach

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 2Al_2(OH)_6,$$

ein Wasch- und Filterprozeß soll dann Tonerde und Carborundum trennen.

Nach Ch. H. Homann[6] werden Aluminiumsilikate mit reduzierenden Materialien vermischt und bei der Temp. des elektrischen Ofens erhitzt; es werden so viel Reduktionsmittel beigegeben, daß sich die Reduktion nur auf die SiO_2 und andere Oxyde wie Fe_2O_3

1) D. R. P. Nr. 141105 vom 29. April 1902, Zus. zu Nr. 140231.
2) D. R. P. Nr. 138219 vom 15. Aug. 1900.
3) D. R. P. Nr. 143901 vom 29. Jan. 1902; vgl. a. Jahrb. 9. 466.
4) Am. Pat. Nr. 695762 vom 18. März 1902.
5) Am. Pat. Nr. 725528 vom 19. Mai 1903.
6) Am. Pat. Nr. 732410 vom 30. Juni 1903.

erstreckt, das Al_2O_3 jedoch als Schlacke gewonnen wird. Als reduzierendes Mittel wird Al empfohlen, also Si bezw. FeSi und Al_2O_3 erhalten.

Die Verwendung des Al steigt allmählich von Jahr zu Jahr. Nach der von der Metallgesellschaft in Frankfurt herausgegebenen Statistik beträgt die Weltproduktion an Al pro 1902 8110 t gegen 7810 t im Vorjahre[1], wovon auf Amerika 3311 bezw. 3243 t entfallen. 1903 betrug die amerikanische Produktion ca. 3402 t. Der Preis stieg infolge der Produzentenvereinigung von 2 Mk. auf $2^1/_2$ Mk. per Kilogramm.

Eine beträchtliche Verwendung findet Al bei dem Goldschmidtschen Thermitverfahren. Auf der Düsseldorfer Ausstellung 1902 hatte die Allgemeine Thermitgesellschaft verschiedene Anwendungen des Thermitverfahrens demonstriert, das hauptsächlich der Verarbeitung von Eisen und der Herst. kohlenstofffreier Metalle dient. Kohlefreies Chrom mit 98—99 % Cr, Mangan 98—99proz., Mangankupfer, Manganzinn und Manganzink, 20—25proz. Ferrotitan, Mangantitan mit 30 % Titan, Ferrobor mit 20—25 % B waren ausgestellt. Wesentlichere Bedeutung scheint das Thermitverfahren für Herst. von Rohr- und Schienenverbb. und zur Ausbesserung verunglückter oder defekter Maschinenteile zu erlangen. Der ausführliche Bericht von H. Danneel[2] bringt eingehende und illustrierte Beschreibungen verschiedener Anwendungsmöglichkeiten. Derselbe Bericht[3] weist auf die zunehmende Verwendung von Al zur Herst. von Appp. für die chemische Technik und das Laboratorium nach dem Schweißverfahren von Heräus (D. R. P. Nr. 118868) hin: Centrifugeneinsätze, Abzugsrohre, Transportgefäße, Kochkessel, Destillierblasen usw. für Nitroindustrie und die Stearinindustrie. Nach Donath[4] ist das Al sehr beständig gegen Fette und Fettsäuren auch in der Wärme und bei Luftzutritt, so daß der Ersatz der Kupfergerätschaften durch Al erhebliche Vorteile für die Stearinindustrie biete.

Nach C. F. Burgeß und C. Hambuechen[5] kommen beim Löten von Aluminium in Betracht entweder mechanische Reinigung unter gleichzeitiger Anwendung des Lotes — Verzinnen —, vorteilhaft wurde in dieser Weise ein Lot von 21 Zn, 76 Sn, 3 Al verwendet, oder Löten mit Flußmitteln, welche kein Wasser enthalten: Fluor-

1) Von den 7810 t entfielen: 2540 t auf Rheinfelden, Neuhausen u. Leud-G., 1530 t auf St. Michel u. Lapraz, 510 t auf Foyers, 3230 t auf Niagarafälle.

2) Z. Elektroch. 9. 119.

3) Ib. 9. 139.

4) Chem. Z. 9. 278.

5) Electroch. Ind. Jan. 1903. 165.

kalium, Harz in Aceton gelöst, mit etwas Zinkchloridzusatz, ferner Stearinsäure.

Für elektrische Leitungen hat sich das Al noch nicht eingebürgert. Die leichte Oxydierbarkeit besonders bei Rußansatz, die große Dehnung gegenüber Kupfer, was bei Freileitungen zu Unannehmlichkeiten führt, und der immerhin nicht beträchtliche Preisunterschied mögen die Ursachen sein. Wegen des 58—59 % geringeren Leitungsvermögens ist bei Al-Leitungen ein 1,7 mal größerer Querschnitt zu verwenden, der jedoch $0{,}3 \times 1{,}7 = 0{,}51$ des gleichleitenden Kupferquerschnittes wiegt. Einem Flachaluminiumpreise von 300 Mk. entspricht also ein Flachkupferpreis von 153 Mk. per 100 kg. Die 137 km lange Leitung von den Shawiniganfällen nach Montreal soll[1] aus Al-Kabeln mit 110 t Al bestehen[2].

Patente.

H. F. D. Schwan. Franz. Pat. Nr. 329071 vom 3. Febr. 1903. Verfahren zur Reduktion von Al-Verbb.

Walter & Keiner, Ekastown Pa. Am. Pat. Nr. 701429. Verfahren zum Härten von Cu durch Legieren mit Al.

Deutsche Wachwitz-Metall-A.-G. Hersbruck. D. R. P. Nr. 138873. Aluminiumbronzeüberzug auf Eisen- und Stahlblechen.

Pruszkowski. Am. Pat. Nr. 702996. Legierung.

Murmann. D. R. P. Nr. 141190. Al-Zn-Mg-Legierung.

C. Anderson, St. Louis. Am. Pat. Nr. 716977. Reinigen von Al in einem Bade von HNO_3, CaF_2 und einem Chromat.

C. R. Keogh Hamilton. Am. Pat. Nr. 740364 vom 29. Sept. 1903 Verfahren zur Darst. von Aluminiumoxyd.

Ch. A. Doremus. Am. Pat. Nr. 725683. Verfahren zur Darst. von Aluminiumoxyd.

Schwermetalle.

Allgemeines.

Für die elektrolytische Gewinnung von Metallen aus wäss. Lsgg. ist in wirtschaftlicher Hinsicht die Art und Weise, wie die Metalllsg. als solche gewonnen wird, von der größten Bedeutung. Die Höhe der Kosten der Metalllaugung ist für die Anwendbarkeit der elektrolytischen Metallgewinnung nahezu ausschlaggebend. Gesichtspunkte für die Beurteilung von Laugeverfahren sind die Anzahl der zu vollständiger Extraktion erforderlichen Operationen, die Temp. des Lösemittels bei der Auslaugung, die Konzz. der erhaltenen Metalllsg., die Menge und Art der aufgenommenen Verunreinigungen, die Kosten des Lösemittels. Als Lsg-mittel sind die verschiedensten Verbb. vor-

1) L'Illustration **1903**. Nr. 3144.

2) Al-Legierungen behandelt ein Artikel von J. W. Richards in Eng. Min. J. **76**. 508.

geschlagen worden: Säuren (SO_4H_2, SO_2, HCl usw.), Basen (Ammoniak, alkalische Lsgg.), Chlor, Hypochlorite usw., auch die anodische und kathodische Wirkung des elektrischen Stromes. Die Anwendung des letzteren zu Extraktionszwecken hat sich bisher nicht bewährt, die rein chemischen Methoden blieben vorteilhafter; da die einzelnen Erzteilchen mit der Elektrode weder direkt noch durch Leitung gleichmäßig in Berührung stehen, ist der Lösevorgang ein unvollständiger. Von diesem Gesichtspunkte aus ist der Vorschlag von Frasch[1] in Hamilton aufzufassen, dem Erz durch Kohlestäbe Strom zuzuführen, wobei die im Erz aufsteigende Lsg. (Ammonsulfat z. B.) aus dem Erz die Metalle herauslöst.

Mehr Erfolg verspricht die Verwendung im Anodenraum gebildeter Säuren zur Erzlaugung, so für Zink nach dem Verfahren von Siemens u. Halske A.-G.[2], für Kupfer nach dem Verfahren von Hg. Carmichael[3]. Nach Ganz & Co., Eisengießerei- und Maschinenfabriks-A.-G.[4] in Budapest können Erze dadurch gelaugt werden, daß sie in innige Berührung mit der aus Salzlsgg., wie z. B. Na_2SO_4, elektrolytisch entw. Säure gebracht werden, wobei die Anodenfl. durch den z. B. mittels Dampfschlange beheizbaren Anodenträger erwärmt wird. Die lösende Wirkung wird hierdurch wesentlich gesteigert. Zwischen Anoden- und Kathodenraum wird ein aus neutraler Salzlsg. bestehendes Fl-diaphragma angewendet. Die im Anodenraum entstandene Salzlsg. wird elektrolytisch zersetzt, wobei die entstehende Säure ebenfalls wieder zum Laugen benutzt werden kann.

Best[5] in Denver (Col.) behandelt Erze mit einer wäss. Lsg. von 2 Teilen Kochsalz, $^1/_4$ Teil Salpeter, $1^1/_4$ Teil Alaun, $1^1/_2$ Teil Salpetersäure und schlägt die extrahierten Metalle aus der erhaltenen Lsg. als Sulfide nieder.

Nach Neill und Burfeind[6], Salt-Lake-City in Utah preßt man SO_2 durch die wäss. Suspension der Erze, zersetzt die Lsg. mit einer starken Säure und benutzt die dabei entweichende SO_2 von neuem.

Dolbear[7], Boston, Mass. extrahieren Erze mittels einer mit Schwefelsäure angesäuerten Nitratlsg. und elektrolysieren die erhaltene Lsg.

1) D. R. P. Nr. 145991 vom 18. Dez. 1900.
2) S. Seite 699.
3) S. Seite 675.
4) D. R. P. Nr. 149514 vom 29. Juli 1902.
5) Am. Pat. Nr. 701134.
6) Am. Pat. Nr. 702582. 7) Am. Pat. Nr. 709817.

Zur sulfatisierenden Behandlung der Erze sind die interessanten Vorschläge von O. Meurer, Köln[1] und Siemens u. Halske, Berlin[2] zu nennen. Nach dem Hauptpatente von O. Meurer werden Metallsulfide wie CuS, NiS, ZnS in Ggw. von Eisenbisulfid unter Luftabschluß mit Polisulfiden der Alkalien oder Alkalimonosulfiden oder Sulfaten und Kohle erhitzt, dann an der Luft zerfallen lassen und hierauf der Selbstoxydation zweckmäßig unter Erwärmen unterworfen. Bei der folgenden Laugung der Metallsulfate bleibt das Eisenoxyd im Rückstand. Nach dem Zusatzpatente können auch halb verarbeitete Erze wie Kupferstein, Nickelstein ebenso verarbeitet werden, wobei das Sulfatausbringen noch höher sei. Siemens u. Halske[2] unterscheiden eine Sulfatisierungstemp.: den Beginn der Sulfatbildung und eine Zers-temp. den Beginn der Zers. des Sulfats in SO_3 und Oxyd. Fe, Cu, Ag, Ni bilden nun eine Reihe, in welcher die Sulfatisierungs- und Zers-tempp. des folgenden Metalles höher liegt als beim vorangehenden und tiefer als beim folgenden. Man kann also das unterste zunächst sulfatisieren und laugen usf., also eine Trennung der Metalle herbeiführen. So kann ein pyritisches oder arsenhaltiges Eisenkupfersilbererz zunächst so sulfatisiert werden, daß $CuSO_4$ entsteht und Eisenoxyd, ersteres wird gelaugt, dann wird der Rückstand bei höherer Temp. sulfatisiert und das Silbersulfat mit Schwefelsäure gelaugt. Das Erz wird je nach seiner Beschaffenheit auf 500—1000° erhitzt und ein erwärmtes Gemisch von SO_2 und Luft event. mit etwas SO_3 darüber geleitet.

Für die Behandlung sulfidischer Erze geben Clancy und Marsland in Sydney mehrere Vorschläge. Das Erz wird mit Bleisulfat sehr hoch erhitzt, bis alles Pb und Zn verdampft ist[3]. Der Rauch wird mit SO_2 in eine Kammer geleitet, die hier entstandene SO_4H_2 gibt dann $ZnSO_4$ und $PbSO_4$, dieses wird geschmolzen und zu einer neuen Entschwefelung benützt. Oder das Erz wird nur bis nahe zur Verflüchtigung des Pb erhitzt, das Röstprodukt wird noch heiß in verd. Schwefelsäure gebracht, die Zinksulfatlsg. wird elektrolysiert, um wieder Schwefelsäure zum Lösen zu geben. Die Erzrückstände werden auf Pb, Ag und andere Metalle verarbeitet. Die Erze können auch mit $PbSO_4$ so erhitzt werden, daß Blei- und Zinkoxyd entweichen. Der Rauch wird dann in verd. Schwefelsäure gelöst.

---

1) D. R. P. Nr. 120822 vom 10. Mai 1898 u. Nr. 135182 vom 25. Dez. 1901. Zusatz zu dem vorigen Patent.

2) D. R. P. Nr. 138261 vom 28. Jan. 1902. Zus. zum D. R. P. Nr. 130298.

3) D. R. P. Nr. 135181 vom 1. März 1901.

Collins[1], Woodmere, N. Y., will sulfidische Erze mit NH_3 durchtränken, den NH_3-Überschuß verjagen, an der Luft liegen lassen und auslaugen. Durch Wiederholung des Verfahrens werden alle Sulfide gelöst[2].

Von Anwendungen eines der vielen Laugeverfahren für Erze ist wenig bekannt geworden. Dasselbe gilt auch für die neuerdings wieder von Borchers[3] angeregte chlorierende Behandlung der Erze, bezw. Zink-Blei-Erze. Ein Erfolg wird von der chlorierenden Behandlung von Matte berichtet (s. unter Ni).

Nach J. Savelsburg[4] in Papenburg werden Erze (Sulfide, Matten u. dgl.) in ihrer wäss. Suspension mit Chlor bei Ggw. von Fe_2O_3 behandelt, wobei sich die entsprechenden Chloride bilden und durch Oxydation des Schwefels Schwefelsäure entsteht. Aus dieser kann nach Zusatz von Chlorcalcium Salzsäure erhalten werden, die durch Einwirkung auf das Fe_2O_3 Eisenchlorid bildet. Die erhaltene Lsg. wird nun bei Ggw. überschüssigen Erzes (z. B. Nickelstein) mit Luft behandelt, wodurch alles Eisen durch das Erzmetall (z. B. Ni) ausgefällt werden kann. Die abfiltrierte reine Lsg. (Nickelchlorid) wird dann elektrolysiert.

K. Kaiser[5] behandelt mit Kohle vermengte kieselsäurehaltige Erze bei Rotglut mit Chlor, wobei Chlorsilicium und Chlormetalle entstehen sollen.

Im allgemeinen kann im Berichtsjahre von wesentlichen Fortschritten auf dem Gebiete der Erzlaugung und damit der elektrolytischen Metallgewinnung aus wäss. Lsgg. nicht berichtet werden. Die Laugung von Erzen mit Metalloxydlsgg. geben in der Regel unvollständiges Ausbringen bei langsamer Verarbeitung; Laugung mit Säuren erwies sich in einigen Fällen als zweckmäßiger, doch sind die Laugekosten sehr von dem Verbrauch an Säure, also von dem Gehalte der Erze an basischen Materialien (Kalk, Magnesia usw.) beeinflußt. Bei silikathaltigen Erzen ist das Aufschließen mit Säuren mit großen Umständlichkeiten und Kosten verbunden. Hierzu kommt noch, daß die Elektrolyse nur bei chemisch reinen Lsgg. technisch durchführbar ist und erfordert daher die Reinigung der erhaltenen Lsgg. nicht zu vernachlässigende Kosten. Wo diese Umständlichkeiten nicht durch einen besonderen Wert des elektrolytisch erhaltenen, reinen Produktes ausgeglichen werden, hat die elektrochemische Gewinnung

1) Am. Pat. Nr. 715023/24 vom 2. Dez. 1903.
2) Am. Pat. Nr. 702047. 3) Jahrb. 1902.
4) Am. Pat. Nr. 741840 vom 20. Okt. 1903.
5) D. R. P. Nr. 142434 vom 27. Juni 1902.

von Metallen aus wäss. Lsgg. wenig Aussichten. Für die Zinkgewinnung hat die Elektrolyse aus Chloridlsgg. einen Platz neben dem gewöhnlichen hüttenmännischen Verfahren behauptet. Auch für die Weiterverarbeitung von Nickelkupfermatte hat die chlorierende Behandlung und Elektrolyse Erfolge gezeigt. Einen großen Umfang haben elektrochemische Verfahren mit wäss. Lsg. nur für Raffinierzwecke erreicht. Dagegen erlangen die elektrothermischen Prozesse mehr und mehr erhebliche Bedeutung zur Herst. von Metalllegierungen (Stahl, Silicide, Boride usw.) und reiner Schwermetalle (Cr, Zn, Mn usw.), während die schmelzflüssige Elektrolyse bereits die einzige industrielle Methode zur Gewinnung der Leicht- und Erdmetalle geworden ist.

Beim Reduzieren von Metallverbb. oder Einschmelzen von Metallen im elektrischen Ofen vermeiden Siemens u. Halske A.-G.[1] (Georg Egly[2]) die Kohlenstoffaufnahme durch die Bodenelektroden durch eine etwa 2 cm dicke Schlacke, die bei den in Betracht kommenden Tempp. beständig ist, also zähe bleibt, und den Strom gut leitet. Hierzu geeignet ist Magnesia mit Zuschlag von Flußspat, Titanoxyd usw. Mit dem eigentlichen Schmelzprozeß beginnt man erst, nachdem die Bodenschlacke erstarrt ist. Die Kohlenstoffaufnahme von den oberen Elektroden wird durch die sich bei dem Reduzieren und Schmelzen bildende leichtflüssige Schlacke gehindert. Das Verfahren ist besonders anwendbar zum Einschmelzen von Ni oder Eisenabfällen für Stahlerzeugung.

Nach E. W. Hopkins[3], Berlin, wird zur Darst. möglichst kohlenstofffreier Metalle, Metalloide oder deren Verbb. auf schmelzflüssigem Wege das unreine Metall oder Metalloid durch eine hoch erhitzte Schicht dieses Oxydes geführt. Dabei wird der Kohlenstoff des Metalles oder Metalloides durch den Sauerstoff des Oxydes oxydiert.

Nach E. G. Acheson[4] werden zu reduzierende Metalloxyde mit ihrem Reduktionsmittel um einen Kohlekern gebracht. Zwischen dem Kohlekern und dem Reduktionsgemisch wird eine Schicht von schwerschmelzbarem Carbid (z. B. Siliciumcarbid) gebracht und dann der Kohlekern elektrisch erhitzt.

W. v. Seemen[5] will in demselben elektrischen Ofen Wechselstrom zur Wärmezufuhr und Gleichstrom zu Reduktionszwecken führen.

---

1) D. R. P. Nr. 149160 vom 18. Juni 1902. 2) Am. Pat. Nr. 733578.

3) D. R. P. Nr. 138808 vom 11. Nov. 1900; Engl. Pat. Nr. 25954 von 1902; E. A. vorm. Schuckert & Co., Am. Pat. Nr. 721638 vom 24. Febr. 1903 von E. Straub, Nürnberg.

4) Am. Pat. Nr. 718891 vom 20. Jan. 1903.

5) D. R. P. Nr. 150262 vom 12. Juni 1903.

Mehrere Vorschläge zur Reduktion von Erzen behufs Metallgewinnung gehen davon aus, die Erze zuerst schwach, dann bis zur Reduktion zu erhitzen, ohne die Schmelztemp. zu erreichen. Diese vorreduzierten Erze werden dann nach Ruthenburg[1] elektrisch bis zum Schmelzen erhitzt; Keith[2] konz. das reduzierte Erz auf mechanischem Wege, Ch. Hall[3] will durch eine reduzierende Vorbehandlung das Auftreten großer Gasmengen und damit das Herausschleudern der Masse bei der eigentlichen Schmelzung vermeiden.

Bemerkenswert sind die Untersuchungen von F. Krafft[4] über das Verdampfen von Metallen in Quarzglas beim Vakuum des Kathodenlichtes. Die Siedepunkte betrugen für Zn etwa 550°, Bi 1000°, Sb 35°, Pb 1140°; Ag verdampfte deutlich bei 1200°, Cu bei 1315°, Au bei 1375° C. Die Reduktion von Metallen im H-Strome behandelt eine Arbeit von F. Glaser[5], es können auf Grund der für jedes Metall versch. Rk-temp. Metalltrennungen ausgeführt werden.

Patente, für Elektrometallurgie beachtenswert.

Reed, Philadelphia, Verfahren und App. zur elektrolytischen Absch. von Metallen. Am. Pat. Nr. 712153. Die zu elektrolysierende Metallsalzlsg. wird mit einem granulierten, nichtleitenden Körper vermischt. Plattenförmige Kathode etwa in der Mitte des Gefäßes, rotierende zylinderförmige Anode an der Oberfläche, Zirkulationseinrichtung für den Elektrolyten.

Harrison, London. D.R.P. Nr. 140174 vom 5. Sept. 1901. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung dichter und glatter Metallniederschläge unter Verwendung von um eine senkrechte Achse sich drehenden Kathoden.

Betts, Troy N. Y. Am. Pat. Nr. 712640. Behandlung von Anodenrückständen, Pb, Cu, Ad, Sb enthaltend, durch Chlorierung, Lösen der Chloride in Wasser und Abdestillieren des Wassers, Antimon und Arsenchlorid.

Kaiser, Berlin. D. R. P. Nr. 142434 vom 27. Juni 1902, Verfahren zur Chlorierung gemischter Erze.

Edwin Clayton Pohlé und Stuart Croasdale in Denver, V. St. D.R.P. Nr. 135057 vom 23. Dez 1900. Röstverfahren zur Absch. von Metallen aus Erzen in Form flüchtiger Haloide oder Oxyhaloide. Mit Alkali- oder Erdalkalihaloiden vermischt, werden die Erze hoch erhitzt, 900—1200°, wobei die Haloide des Au, Ag, Pb, Cu, Sb, Bi verflüchtigt und aufgefangen werden.

Th. B. Joseph, Salt Lake City. Am. Pat. Nr. 732641 vom 30. Juni 1903. Metallauslaugeverfahren.

G. E. Thede, Havilah. Am. Pat. Nr. 732605 vom 30. Juni 1903. Verfahren zum Auslaugen von Erzen.

Stanislaw Lascynsky in Miedzianka. D. R. P. Nr. 144282 vom 7. Sept. 1902. Um die anodische Oxydation eines Kations zu hindern, wird die unlsl. Anode mit porösem Gewebe enganliegend umgeben.

Escales, München. D.R.P. Nr. 145820 vom 19. April 1902. Verfahren zur

1) Am. Pat. Nr. 711738.
2) Am. Pat. Nr. 714914.
3) D. R. P. Nr. 143901 vom 29. Jan. 1902.
4) Ber. chem. Ges. **36**. 1690—1714 (1903); Ref. Z. Elektroch. **9**. 783.
5) Z. anorgan. Chem. **36**. 1—35.

Herst. von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben.

International Chemical Comp., New York. D. P. R. Nr. 142032 vom 31. Okt. 1901. Verfahren zur Wiedergewinnung des beim Rösten und Auslaugen von Schwefelerzen angewandten Natriumbisulfats mit Hilfe des in den Erzen enthaltenen S.

Cadot, Paris. D. R. P. Nr. 142100 vom 15. Februar 1902. Vorrichtung zum Schmelzen von Metallen durch Elektrizität und zur Herst. von Gußstücken unter Druck.

Contardo, Sevres. Am. Pat. Nr. 705651. Reduktion von Metallen aus Erzen im elektrischen Ofen. Reduzierende Gase werden in einem schachtförmigen Ofen der Beschickung entgegen geblasen.

La Soc. Electro-Metall. Franç., Froges. Elektrisches Schmelzverfahren. D. R. P. Nr. 139904 vom 4. Juli 1900.

Watzel u. Frankenschwert, Nürnberg. D. R. P. Nr. 138947 vom 30. Jan. 1902. Verfahren zum Schmelzen und Gießen von Metallen mit hohem Schmelzpunkt.

Greenawalt, Denver. Am. Pat. Nr. 717093. Oxydationsofen.

Ch. E. Baker und A. W. Burwell, Cleveland. Am. Pat. Nr. 734499 vom 28. Juli 1903. Elektrolytischer App. zur Gewinnung von Metallen.

H. Hirsching, San Francisco. Am. Pat. Nr. 735512 vom 4. Aug. 1903. Verfahren zur Verarbeitung von Au-, Ag-, Cu-, Ni-, Zn-haltigen Erzen.

W. M. Johnson, Hartford. Am. Pat. Nr. 742442 vom 27. Okt. 1903. Verfahren zum elektrischen Niederschlagen von Metallen.

E. B. Hack, Denver. Am. Pat. Nr. 745828 vom 1. Dez. 1903. Verfahren zur Extraktion von Metallen aus Erzen.

H. A. Frasch, Hamilton. Am. Pat. Nr. 720235. Verfahren zur Trennung von Metallen aus ihren Erzen.

M. Ruthenburg, Philadelphia. Am. Pat. Nr. 720490. Verfahren zum Reduzieren von Erzen.

G. F. Rendall, New York. Am. Pat. Nr. 721092 vom 17. Febr. 1903. Verfahren zur Darst. von Metalloxyden.

S. Tririck, Clapham. Am. Pat. Nr. 723787 vom 24. März 1903. Verfahren zur Extraktion von Metallen aus Erzen.

R. Mc. Knight und M. Satarsky, Philadelphia. Am. Pat. Nr. 727184 vom 5. März 1903. Verfahren zur Behandlung schwerschmelzbarer Erze.

Kupfer.

Laugen der Erze. (S. auch unter „Nickel".) Verschiedene Vorschläge gehen von der Anwendung schwefliger Säure zu Laugezwecken aus. Nach Neill[1] werden Kupfererze mit schwefliger Säure gelöst und gekocht, hierbei fällt $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 + 2\,H_2O$ mit 49% Cu, das in einem Flammofen auf Cu verschmolzen wird. Nach G. D. van Arsdale[2], New York, wird Kupfersulfatlsg. mit SO_2 versetzt, wodurch nach

$$3\,CuSO_4 + 3\,SO_2 + 4\,H_2O = Cu_2SO_3 \cdot CuSO_4 + 4\,H_2SO_4$$

entsteht, das dann unter Druck in verbleiten Stahlkesseln erhitzt wird:

$$Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 4\,H_2SO_4 = Cu + 2\,CuSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

1) Min. Ind. **10**. 216. (1902).

2) Am. Pat. Nr. 723949 vom 31. März 1903; Eng. Min. J. **75**. 853.

Nach G. Gin[1] werden die gerösteten Erze mit einer Lsg. von SO_2 behandelt, man erhält $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + CuSO_4$ und $FeSO_3 + FeSO_4$, die Sulfate aus der Rk. zwischen den Oxyden und SO_2. Erwärmt man nun die Lsg. unter 10[at] auf ca. 180°, so entweicht SO_2, während bei 160° das $CuSO_4$ llsl. ist, ist nach Ehard das $FeSO_4$ bei dieser Temp. unlsl., kann also abfiltriert werden. Das Cu wird vom Niederschlag durch Auslaugen getrennt.

Kupferoxyd ist nach Froment[2], Traversella, Italien in reiner NH_3-Lsg. unlsl., llsl., wenn N in die NH_3-Lsg. eingeleitet wurde. Sébillot[3] will die zerkleinerten Erze mit H_2SO_4 kochen und die Dämpfe in eine Bleikammer leiten. W. Payne, J. H. Gillies und A. Gondolf[4] wollen geröstete Erze mit $FeSO_4$ laugen, den Rückstand mit einer dem Cu entsprechenden Menge von S oder Sulfiden versetzen und wieder rösten und dann mit Wasser laugen.

Elektrolyse von Cu-Lösungen. — Ein 2—4 proz. kieselsäurereiches Cu-Erz wird von der Intercolonial Copper Co. in Dorchester (Neu Braunschweig) nach einem Verfahren von Prof. Hg. Carmichael in Boston verarbeitet[5]. Das Cu findet sich dort in Konglomerat und Sandsteinschichten eingebettet. Es wird zunächst zerkleinert, durch 20 Maschensiebe gelassen, in Drehtrommeln großenteils entschwefelt und dann in langen, aus Gußeisen hergestellten, in einer Muffel aus feuerfesten Steinen angebauten Röhren totgeröstet. In Bottichen von 20 t Fassung, die aus Mauerwerk und Bleiauskleidung bestehen sollen, werden die heißen, gerösteten Erze mit 5 proz. Schwefelsäure gelaugt, wobei 95—98 % Ausbeute erzielt werden.

Die überschüssige Schwefelsäure enthaltende Cu-Lösung wird elektrolysiert und zwar bei gleichzeitigem Einblasen von schwefliger Säure, welche depolarisierend wirkt und den Verbrauch an Schwefelsäure beim Laugen infolge Bindung an CaO usw. ersetzt. Man kann dadurch mit unlsl. Anoden (Blei) arbeiten. Die Intercol. Copper Co. arbeite mit 1,5 Volt und 60 Amp. pro qm bei Abstand der Anoden von ca. 40 mm, die Stromausbeute betrage 90 %. Die Kathoden bestehen aus eingefetteten Graphitkohlen. Sobald der Cu-Gehalt des Elektrolyten auf 1 % gesunken ist, wird die Lsg. zu neuer Extraktion verwendet.

---

1) Vortrag am V. internat. Kongreß f. angew. Chemie, Ref. Z. Elektroch. 1903. 857. D. R. P. Nr. 143107 vom 20. Juni 1902.

2) D. R. P. Nr. 139714 vom 16. August 1900.

3) Engl. Pat. Nr. 20077 vom 8. Oktober 1901.

4) Am. Pat. Nr. 719132 vom 27. Januar 1903.

5) Chemikerz. 1903.

Über das Verfahren von Tossiza, s. Jahrb. **9.** 532, es verwendet SO_2 als Depolarisator, um Spannungen von 0,2—0,8 Volt bei unlsl. Anoden einhalten und um dadurch Cu auch aus unreinen Lsgg. gewinnen zu können. Über die Verfahren von Lasczynski und Dolbear siehe „Allgemeines".

Kupfergewinnung im elektrischen Ofen. — Ch. Vattier berichtet über Schmelzung von chilenischen Erzen im elektrischen Ofen[1]. Die Studien wurden im Auftrage der chilenischen Regierung gemacht. In la Praz wurden die Erze mit 7—5% Cu, 9—4% S, 24% SiO_2, 28% Fe, 7% Mn in einem viereckigen Tiegel aus Gestübbe mit 3500—4000 Amp. bei 110 Volt auf 43—45 proz. Stein verschmolzen. In Kerousse wurde mit 4750 Amp. × 119 Volt in 24 Std. 25 t derselben Erze geschmolzen und ein Stein von 47,9 Cu, 22,9 S, 24,3 Fe, 1,4 Mn, 0,8 SiO_2, 0,5 Al_2O_3 erhalten. Die Schlackenbildung sei gering, ca. 0,2% des Cu, und der Elektrodenverbrauch betrage 4,8 kg per t. Kupfersilicide mit 35—50% Si werden im elektrischen Ofen in Landeck und Deutsch-Matrei hergestellt[2].

Nach den Versuchen in Kerousse wurden im elektrischen Ofen per Tonne Erz 540 Kw.-Std. verbraucht, was bei billiger Wasserkraft etwa 5,4 Mk. per Tonne entspricht. Zum Vergleich dienen die Kupfererzschmelzkosten in Nordamerika im Jahre 1902 per 1 t Erz in Mark:

	Brutto-ertrag	Extrak-tions-kosten	Transport-kosten zur Schmelzerei	Reduktions-kosten	verhüttete Erzmenge
Boston u. Montana Copper Co.	14,03	2,16	1,0	3,05	909227
Anaconda Copper Co.	10,48	3,49	0,15	3,39	1328825

Ein Vorteil des elektrischen Ofens für Kupfererzschmelzung wird daher in den seltensten Fällen vorhanden sein. Ch. Vattier nimmt für 70 proz. Erz einen Koksverbrauch von 20% des Erzes im Schachtofen an und errechnet bei einem Kokspreise von 100 Frcs. per Tonne und einem Kilowattjahrpreise von 30 Frcs. erhebliche Vorteile des elektrischen Ofens, also bei sehr ungünstigen Kokspreisen und sehr niedrigen (schwerlich erreichbaren) Preisen für die elektrische Energie.

Kupferraffination. — Über die Durchführung der Kupferraffination in den Vereinigten Staaten berichtet F. Haber[3] in einem Vortrag über „Hochschulunterricht und elektrochemische

1) Bull. soc. Ing.-civ. **1903.** Berg u. Hütt. **62.** 549.
2) Z. Öst. Berg- u. Hüttenw. **51.** 285.
3) Z. Elektroch. **9.** 384.

Technik in den Vereinigten Staaten". In Nordamerika sind das „Multiplesystem" — Bäder mit parallel geschalteten Elektroden — und das „Seriesystem" — Bäder mit hintereinander geschalteten Elektroden, wobei sich die eingesetzten Elektroden als Mittelleiter zwischen einer Endkathode und einer Endanode befinden — in Anwendung. Über die Vor- und Nachteile des Seriesystems ist schon viel geschrieben worden. Es verlangt jedenfalls ein besonders reines, gleichmäßiges Anodenmaterial und dessen Verwendung in nicht zu großer Dicke — meist gewalzt —. Diese Punkte geben im Verein mit der Serienschaltung eine Reihe von Vorteilen: keine Spannungsver uste durch Kontakte, kleiner Elektrodenabstand, 10 mm gegen 46, größere Stromdichte, 194 gegen 151 und 119 Amp./qm — allerdings erfordert der geringere Elektrodenabstand wie die größere Stromdichte eine kräftigere Laugezirkulation in den Bädern —. Aus den aufgeführten Vorteilen resultieren wieder: kleinere Zellenfläche bei gleicher Leistung, geringere Spannung zwischen Anode und Kathode, 0,13 Volt gegen 0,28 Volt. Das Seriensystem ist besonders von der Baltimore Copper Rolling and Refining Co. und der Kupferraffinationanlage in Laurel Hill bei New York ausgebaut worden. Die schönste Neuanlage der letzten Jahre sei das Werk der American Smelting Works in Maurer bei New York, welches nach dem Multiplesystem angelegt ist.

Das Zellenhaus in Maurer mißt 107 × 58 m, wovon die 816 Zellen mit 3560 qm beteiligt sind. 408 Zellen nehmen 100 – 110 Volt auf, somit pro Zelle 0,245 — 0,269 bei 150 Amp. pro Quadratmeter Stromdichte. Die minutliche Durchflußmenge beträgt pro Zelle 13,6 L. Die Anodenplatten sind 25 — 30 mm stark. In Anaconda, wo ebenfalls nach dem Multiplesystem gearbeitet wird, beträgt die Spannung von 2 aus je 100 Zellen bestehenden und hintereinandergeschalteten Blocks 55 — 58 Volt, also pro Zelle 0,275 — 0,29 Volt inkl. Spannungsverluste. Die Stromdichte beträgt 119 Amp. pro Quadratmeter, die Stromausbeute bis zu 94 %. Der Elektrodenabstand ist 46 mm. Die Betriebsperiode vom Einhängen der Anoden bis zum Herausnehmen erfordert 37 Tage, der Anodenrest ist 7 % des Anodengewichtes.

In die aus Schiefer gebauten Serien-Elektrolyseure der Baltimory Co. werden gewalzte 5 — 8 mm starke Kupferplatten von 610 × 305 mm, je 2 Platten übereinander, mit Holzleisten an den Seiten, welche einen Abstand der Platten von ca. 10 mm halten, hineingestellt (s. Fig. 91, 92 u. 93). Zwischen der Endanode und der Endkathode stehen ca. 130 Platten und beträgt dann die Spannung bei 194 Atm. pro Quadratmeter 17 Volt somit pro Einzelzelle, zwischen

Anode und Kathode, 0,13 Volt. Die Stromausbeute beträgt 90 %. Die Betriebsperiode von einem Einsatz zum anderen dauert 12 Tage.

Der Elektrolyt ist in diesen Anlagen fast genau der gleiche: 9—10 % freie H_2SO_4 und $15^3/_4$—16 % kryst. Kupfersulfat. Ebenso ist die Temperatur des Elektrolyten in den einzelnen Werken wenig

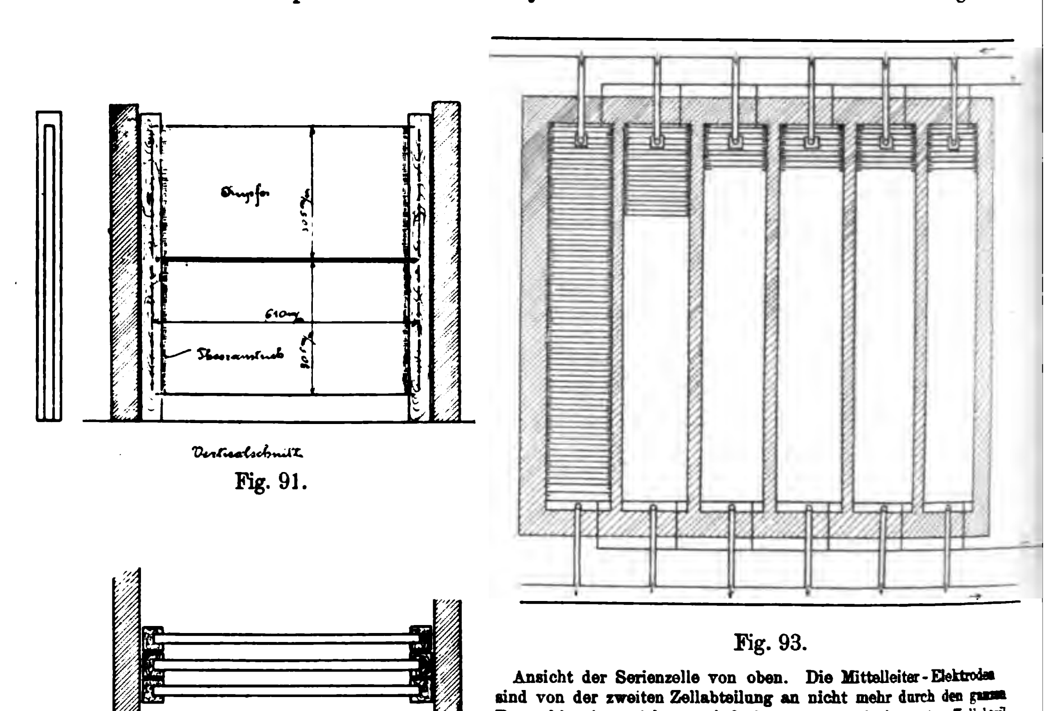


Fig. 91.

Fig. 92.

Fig. 93.

Ansicht der Serienzelle von oben. Die Mittelleiter-Elektroden sind von der zweiten Zellabteilung an nicht mehr durch den ganzen Raum hin eingezeichnet, sind aber, genau wie im ersten Zellabteil links, fortgesetzt zu denken. Die Laugenbewegung geben die Pfeile. Die viereckigen Plättchen am Laugeneintritt sind Verteiler in Gestalt von Glasstücken, auf welche der heftige und dicke Strahl der zugeführten Lauge fällt.

verschieden, 38—60° C sind die äußersten Grenzen, die Regel bilden 43—52° C.

Eine wesentliche Reinigung des Elektrolyten wird nicht vollzogen und wird Kupfer mit mehr als 0,7 % As nicht gerne raffiniert. In der Raffinerie in Anaconda enthielt der Elektrolyt im Jahre 1900 0,091 % Fe, 0,14 % Sb, 0,07 % As, im Jahre 1902 derselbe Elektrolyt 0,296 % Fe, 0,31 % Sb, 0,05 % As.

Der Elektrolyt war nicht speziell gereinigt worden, die unvermeidliche Verarmung an Schwefelsäure und die Anreicherung an Kupfer wird durch 2 Zellen, in welchen mit unlöslichen Anoden gearbeitet wird, ausgeglichen. Das Anodenkupfer in Anaconda enthält 99,2—99,5 Cu, 0,24 % Ag, 0,02 % As, 0,001 % Fe, 0,007 % Sb.

Die Anwesenheit von 0,003—0,006 % Cl im Elektrolyten in Form von Chloriden soll sehr zweckmäßig sein, da er gegen das Mitfallen von Arsen und Antimon wirke. Im allgemeinen wird täglich ein bestimmtes Quantum des Elektrolyten — in Maurer 28,3—56,6 cbm — auf Kupfervitriol verarbeitet und der Elektrolyt durch die entsprechende Menge frischer Lösung aufgebessert. Die Verwendung von Luft zum Einblasen in den Elektrolyten, zwecks Reinigung von Arsen und Antimon, wie es früher in Amerika ausgeführt worden ist, scheint nicht mehr angewendet zu werden.

Die Kosten der Raffination werden von der Anacondaraffinerie ausführlicher angegeben und zwar zu 34 Mk. pro Tonne à 1000 kg als Kosten des Bäderbetriebes. Die Kosten der Vorbereitung des Anodenkupfers (Gießen), der Fertigstellung des Elektrolytkupfers (Umschmelzen in Barren) und der Verarbeitung der Anodenschlämme auf Goldsilberbullion sollen etwa 32 Mk. pro Tonne Kupfer betragen.

Die Hauptteile der erstgenannten Kosten für eine Tagesproduktion von 126 t lassen sich nach den Angaben von F. Haber wie folgt errechnen:

1. Kraftbedarf ca. 45600 Pferdekraftstunden Kosten für Kohle 4,16 Pf., für Heizung und Bedienung der Maschinen 2,13 Pf., zusammen 6,29 Pf. pro elektrische Pferdekraftstunde	Mk. 2864
2. Arbeitslöhne für $51^5/_8$ Arbeitschichten à ca. Mk. 12,00	„ 616
	Mk. 3480

Die Arbeitsschichten verteilen sich wie folgt:

Wiegen, Ab- und Zukarren der Elektroden	$10^1/_8$
Kranbedienung	2
Beschicken der Zellen	8
Entleeren	2
Reinigen der Zellen vom Anodenschlamm	3
Herstellen der Kathodenbleche	8
Glätten und Ausklopfen der Bleche, nachdem sie 3 Tage in den Bädern waren	2
Aufsicht der Bäder	6
Hantierung der Anodenabf.	$2^1/_2$
Allgemeine Reparaturarbeiten	5
Verschiedenes	3
	$51^5/_8$

Die Tagesproduktion habe etwa 126 t betragen. In Anaconda liegen in den Bädern bei Vollbetrieb mit ca. 1800 Kw., entsprechend 136 t Produktion, dauernd 4800 t Cu.

Die Kraftkosten und Arbeitslöhne, welche im entlegenen Anaconda sehr hoch sind, werden sich an anderen Stellen leicht auf die Hälfte, event. auf 40 % herabsetzen lassen; doch ist zu erwähnen, daß in Amerika die Manipulationen im Betriebe vortrefflich organisiert sind und daß große Tagesproduktionen in Frage kommen, welche an und für sich rationellere Arbeit ermöglichen.

Die Verarbeitung der Anodenschlämme in Amerika mit 5—75 % Ag, 0,01—0,7 % Au, 10—40 % Cu geschieht nach G. Kroupa[1] durch Eintränken in Werkblei im Treibherde, Verarbeiten des Gekrätzes auf Cu, Sb, Pb oder Kochen mit Schwefelsäure und Luft, Ausfällen des Silbers mit Cu.

Titus Ulke[2] bringt eine ausführliche und sehr beachtenswerte Beschreibung der elektrolytischen Cu-Raffinationsanlagen, besonders der amerikanischen und ihrer Arbeitsweise.

H. Danneel[3] berichtet über die großartige Ausstellung von Erzeugnissen der Elmorewerke in Düsseldorf, sowie über einige Einzelheiten des Verfahrens. Es wurden Röhren von 2,5 m lichter Weite, 5 m Länge und 10 mm Wandstärke hergestellt. Die angewendete Stromdichte beträgt bis 600 Amp. pro qm, der Achat muß den Niederschlag glätten, ehe dieser $^1/_{80}$ mm übersteigt. Das Werk in Schladern a. d. Sieg erzeugt mit 550 PS Wasser und 400 PS Dampf jährlich 1200 t, das englische[4] arbeitet mit 4 Dynamos à 1700 Kw. für Niederschlagen und 3 Dynamos à 425 PS für Kraftzwecke und erzeuge wöchentlich 75 t, das französische Werk in Havre arbeite wie das Werk in Leeds nur mit Dampf.

Benj. Magnus[5] gibt Meßresultate über Kontaktwiderstände und Stromentweichungen in einer elektrolytischen Cu-Raffinerie und über ihre Veränderlichkeit während des Bäderbetriebes. Eine Zelle der Anacondaraffinerie zeigte bei 4000 Amp. und 110 Amp. pro qm Stromdichte 0,230 Volt zwischen den Hauptleitungen auf dem Bade. (Auf den beiden Längsseiten der Anacondabäder liegen je eine Hauptleitung für die Kathoden und die Anoden.) Die Spannungsverluste betrugen nun:

---

1) Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. 1903. **51.** 173.
2) „Die elektrolytische Raffination des Kupfers". Verlag von W. Knapp.
3) Z. Elektroch. **9.** 99.
4) Eng. Min. J. **14.** 8. (1903).
5) Electroch. Ind. **1.** 561.

zwischen Anodenquerstange und Hauptleitung . .	0,027	Volt
„ „ „ Anodenaufhänger	0,006	„
„ Anode und Anodenaufhänger	0,0008	„
„ Kathodenquerstange und Kathodenaufhänger	0,0045	„
„ „ „ Hauptleitung . .	0,0135	„
Summe der Spannungsverluste	0,0518	Volt

oder 22 $^1/_2$ % der Gesamtspannung am Bade. Der Verlust durch die Schlammschicht auf den Anoden betrage 0,007 Volt.

C. T. Hutchinson[1] ergänzt vorstehende Angaben. Die Spannungsverluste bei 3800 Amp. Badbelastung zwischen

Maschine und Schaltbrett betrugen	0,31 Volt	= 0,46 %
Schaltbrett und Bottichhauptschienen	2,00 „	= 3,0 „
in den Bottichhauptschienen . . .	6,00 „	= 9,0 „
		12,46 %

in den Kontakten betrugen die Verluste im Jahre 1897 auf 200 Bäder 7,36 Volt, also erheblich weniger als bei den letzten Messungen von B. Magnus. Die Energieverluste spielen in Anaconda, wo das Kwjahr 660 Mk. kostet, eine bedeutende Rolle.

Wilder D. Bancroft[2] berichtet nach Versuchen von Schwab und Baum über die mit reinen Lsgg. und Elektroden ermittelten Beziehungen zwischen Spannung, Stromdichte und Temp.; zwischen Temp., Stromdichte und den Kosten, die sich aus den Auslagen für elektrische Energie, Heizen der Bäder zur Aufrechterhaltung der Temp. und den Zinsen für das Kupfer im Bade ergeben. Die geringsten Kosten für die Elektrolyse ergeben sich nach diesen Ermittelungen: wenn die Bäder gedeckt gehalten werden, wenn die Temp. des Elektrolyten 70° und die Stromdichte 350 Amp. pro qm beträgt.

Die Abhängigkeit von Spannung, Temp. und Stromdichte, sowie diejenige der Raffinationskosten von denselben Faktoren stellen nachfolgende Kurven dar (Fig. 94 u. 95).

Zu dieser Arbeit bemerkt Benj. Magnus, Betriebsleiter der Anacondaraffinerie, daß die Stromausbeute auch von mechanischen Bedingungen abhänge, nämlich von der Art, wie dafür gesorgt wird, daß lokale Kurzschlüsse beseitigt werden. Wegen der hierdurch notwendigen Aufsicht erfordert das Arbeiten mit höherer Stromdichte mehr Arbeitslöhne. In Anaconda, wo mit niedriger Stromdichte gearbeitet wird, könne derselbe Elektrolyt jahrelang verwendet werden,

1) Electroch. Ind. 2. 13. 2) Ib. 1. 484; Z. Elektroch. 10. 16.

während mit höherer Stromdichte arbeitende Raffinerien einen Teil ihres Elektrolyten fortwährend erneuern. Dasselbe würde eintreten,

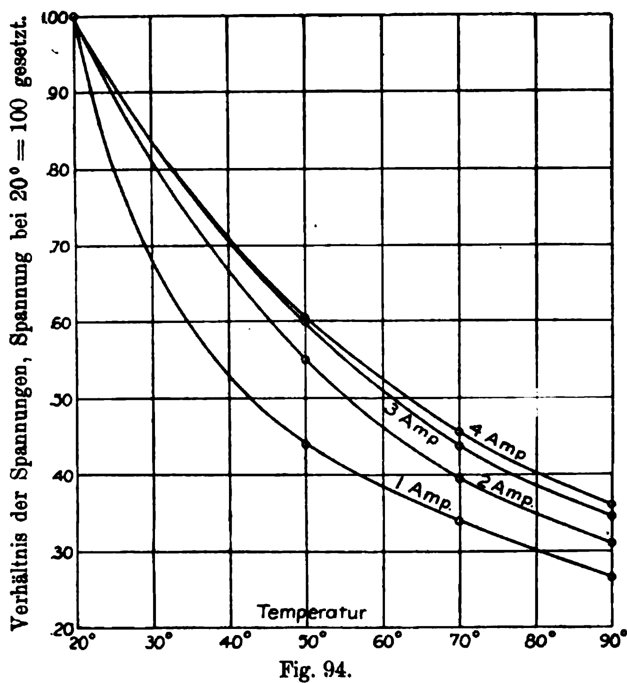


Fig. 94.

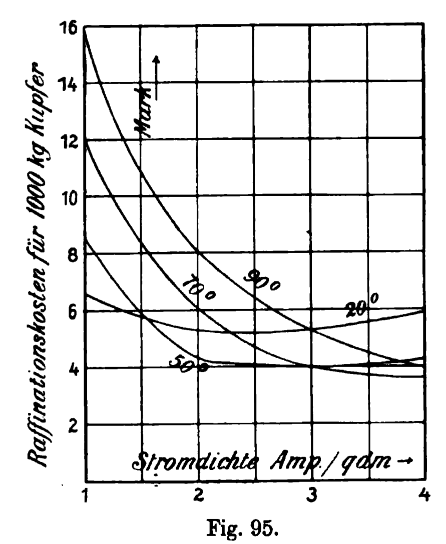


Fig. 95.

wenn mit höherer Temp. gearbeitet würde, da diese die chemische Lsg. von Cu beschleunigt.

Der Elektrochemiker der Raritan Copper Works Lawr. Addicks weist ebenda darauf hin, daß höhere Stromdichte auch von der Zulässigkeit höherer Zirkulation abhängig sei, diese jedoch ihre Grenze habe, da keine Schlammteilchen aufgerührt werden dürfen, es wären sonst Ag-Verluste und unreines Kathoden-Cu zu erwarten. Bedeckte Bäder würden wegen der Behinderung in der so notwendigen Überwachung der Bäder auf große Schwierigkeiten in der Praxis stoßen. W. Mac A. Johnson bemerkt, daß er ähnliche Kurven für die Nickelraffination aufgestellt habe, man müsse aber bei der

Anwendung auf die Praxis sehr modifizieren. Die Annahme von Bancroft, 80 Mk. pro Pferdekraftjahr würde besser durch 140 Mk. ersetzt (Anaconda 440 Mk.), was den amerikanischen Verhältnissen besser entspricht.

A. A. Beadle[1] empfiehlt Kupfernitrat als Elektrolyt, da hierbei wegen der erreichbaren größeren Konz. eine höhere Stromdichte zulässig sei.

E. Wohlwill[2] untersucht die Bedingungen des Zerfallens der Anoden[3], besonders bei der Kupferelektrolyse. Da die Abscheidung des Schlammes mit dem Augenblick des Stromschlusses beginnt, so kann sie nicht eine mechanische Folge des Lsg-vorganges sein, sie muß vielmehr als ein Niederschlag aus der Lsg. betrachtet werden. Da aber auch in völlig kupferfreier Schwefelsäure Kupferschlamm an der Anode abgeschieden wird, so kann ein Niederschlag nur aus der an der Anode entstehenden Kupferlsg. stammen, muß also durch Entionisierung frisch gebildeter Kupferionen entstehen: vorübergehend gebildete Cuproionen setzen sich unmittelbar nach ihrer Bildung in Cupriionen und metallisches Cu um. Steigende Stromdichte, welche der Bildung von Cuproionen ungünstig ist, bewirkt auch in der Tat eine verhältnismäßige Abnahme der Bildung des Cu-Schwammes. Die Disgregation chemisch homogener Anoden läßt sich auf die Folge der teilweisen Bedeckung der Anodenoberfläche mit Kupferschwamm zurückführen, weil er, minder angreifbar, die vorherige Lsg. unbedeckter und dann tieferliegender Teile gestattet[4].

Patente.

Ernest A. Le Sueur, Am. Pat. Nr. 755302 vom 27. Mai 1899. Kupfer wird aus sehr armen Gemengen (weniger als 1 %) mit ammoniakalischer Kupferhydroxydlsg. gelaugt, der Ammoniumsulfat oder Ammoniumnitrat zugesetzt wird. Elektrolysiert wird mit Pt, Fe oder Kohleanoden unter Luftabschluß.

E. Seemann, London, Am. Pat. Nr. 702490. App. zur Behandlung von Kupfererzen. Hintereinander geschaltete Auslagegefäße mit konstruktiven Neuerungen.

H. M. Granier, Franz. Pat. Nr. 330963 vom 6. April 1903. Verfahren zur elektrolytischen Herst. von Kupfersulfat.

Gernet Copper Co. Ltd., Engl. Pat. Nr. 24360 von 1902. Verfahren zum Extrahieren von Cu aus Cu-Erzen.

Mennicke, Engl. Pat. Nr. 17617 von 1902. Verfahren zur Wiedergewinnung von Cu aus Cu-haltigen Rückständen.

H. C. C. Thofehrn, Paris u. B. de Saint Seine Widnes, Am. Pat. Nr. 723500 vom 24. März 1903. Verfahren zur Behandlung von Cu-Erzen.

1) El. Rev. London 51. 536.

2) Z. Elektroch. 9. 311.

3) S. a. Seite 431.

4) Vgl. auch Förster, Z. Elektroch. 3. 497; 5. 511; Wohlwill, Z. Elektroch. 4. 405.

G. E. Dunton, Am. Pat. Nr. 758430 vom 15. Sep. 1903. Zirkulation des Elektrolyten. Vom Boden abgesaugte Lsg. wird mittels Röhren oder Düsen wieder zwischen die Elektroden gepreßt, mittels Zentrifugalpumpen.

A. Schwarz, Am. Pat. Nr. 746748 vom 10. April 1903. Zirkulation des Elektrolyten vom oberen Bad einer Reihe durch ein in demselben befindliches Filter nach dem nächsten Bade. Im untersten Behälter wird der Elektrolyt erhitzt und zum obersten Bade gepumpt.

L. de Torrès y Quevedo, D. R. P. Nr. 137259 und 137315 vom 7. April 1901. Anoden aus pulverförmigem Zementkupfer und Anodenträger hierzu. (Zwischen Bleiplatte und Pergamentpapierdiaphragmen.)

Marcel Parreur Lloyd, D. R. P. Nr. 150841 vom 10. Okt. 1902. Diaphragmen mit unlsl. gemachten, albuminoidischen Stoffen durchsetzt.

Nickel.

Bei der elektrochemischen Gewinnung von Ni liegen hinsichtlich ihrer Ausdehnung keine besonderen Erfolge vor; mehrere in Betrieb gewesene Anlagen wurden eingestellt, so daß man heute von einer großindustriellen, elektrochemischen Nickelherst. noch nicht reden kann. Ursprünglich, wie bei der Kupferelektrolyse, direkt von den Erzen ausgehend, beschränkte man sich wegen der Schwierigkeiten der Erzlaugung[1] bald auf die Scheidung oder Raffinierung von auf hüttenmännischem Wege vorgearbeiteten Legierungen oder Matten. Für diese Trennung hat die chlorierende Behandlung einen besonderen technischen Erfolg zu verzeichnen. Das geeignetste Ausgangsmaterial für die elektrolytische Behandlung bilden also nach den bisherigen Erfahrungen Kupfernickellegierungen, wie sie durch Rösten und Raffinieren der Konz-steine erhalten werden, oder bessemerisierte und totgeröstete Sudburymatte, wie sie der Mondprozeß als Ausgangsmaterial verwendet, oder event. der bei der Garnieritverarbeitung entstehende Konz-stein mit 75 % Ni, 24 % S und wenig Fe.

Titus Ulke und Wilh. Köhler[2] bringen geschichtliche Notizen über die versch. industriellen Versuche zur elektrolytischen Ni-Gewinnung, ersterer über die Sulfatmethoden, letzterer über die durch Höpfner angeregten Chlorverfahren. Ihre Mitteilungen sind in der folgenden Übersicht verwendet.

Im Jahre 1892 wurde das von Höpfner 1888 für Verarbeitung von Kupfererzen vorgeschlagene Verfahren in der Wismutraffinerie von G. Throm in Gießen zur Scheidung Cu- und Ni-führender Materialien angewendet. Diese wurden mit Cuprochlorid gelaugt:

$$CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S,$$
$$NiS + 2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + NiCl_2 + S,$$
$$Ag_2S + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2AgCl + S.$$

1) S. S. 671. 2) Eng. Min. J. 75. 630; Electroch. Ind. Febr. 1903.

Fe, Au, Pb, Co, Zn, welche ebenfalls in Lsg. gehen, wurden ausgefällt. Der Elektrolyt wurde nun in die Anoden- und Kathodenräume geleitet. Die Anodenlsg. ging nach ihrer Oxydation in die Laugerei. Die entkupferte Kathodenlsg. (der Rest des Cu mußte auf chemischem Wege entfernt werden), welche nur noch $NiCl_2$ enthielt, sollte in elektrolytischen Bädern mit geschlossenen Anodenräumen zersetzt werden, das hierbei erhaltene Chlor ging in die Laugerei, wo es das Lösen des Erzes bewirkte; auf den aus rotierenden Eisenblechscheiben bestehenden Kathoden sollte Ni niedergeschlagen werden[1]. Die Apparatur ist etwa wie die unter Zink beschriebene[2] zu denken.

Im Jahre 1893 führte Höpfner mit G. Wahnschaff sein Verfahren der Canadian Copper Co. vor, nach den bei G. Throm gewonnenen Erfahrungen. Der Repräsentant der Canadian Copper Co., David H. Browne, erklärte 1894 den Prozeß als seiner Gesellschaft noch nicht entsprechend, trotzdem gutes Ni und Cu mit diesem erzeugt worden waren. (Vermutlich war das Metallausbringen zu gering. D. Ref.) Die Versuche wurden in Amerika aufgegeben, aber in Gießen und den bereits aufgegebenen Werken von Blumrath und Schneider in Weidenau bei Siegen, die neu ausgestattet wurden, wieder aufgenommen. Die hierbei gewonnenen, zufriedenstellenden Resultate veranlaßten, an eine Vergrößerung zu gehen, und wurde diese in Papenburg, wo günstigere Umstände als in Weidenau vorlagen, durchgeführt.

Am 27. Jan. 1899 reichten David H. Browne und Canadian Copper Co.[3], Cleveland, Ohio, Patente ein, welche am 19. Septbr. 1902 erneuert, am 2. Dezember 1902 erteilt wurden.

F. Haber beschreibt das Brownesche Verfahren in dem Berichte über seine Amerikareise[4]. Nach demselben enthalten die kanadischen Erze meist 2 % Ni und ebensoviel Cu und werden in 600—3000 t aufnehmenden Meilern geröstet und dann unter Zusatz von Kalkstein und Koks niedergeschmolzen. Es resultiert eine Matte mit 20—25 % Cu, 18—23 % Ni, 25—35 % Fe und 26—33 % S, welche im Konverter auf einen Stein mit 35—40 % Cu, ebensoviel Ni und ca. 1 % Fe verblasen wird. Die Jahresproduktion pro 1901 erreichte in Kanada 4000 t Ni in Matten im Werte von 7 1/2 Mill. Mark und stellt etwa die Hälfte der Welterzeugung dar. In Amerika wird das Konverterprodukt nach dem Orfordprozeß in Cu und Ni

1) Drehbare Kathode, erstmalig von Farmer vorgeschlagen. Am. Pat. Nr. 381004 vom 10. April 1888.

2) Siehe S. 701.

3) Am. Pat. Nr. 714861.

4) Z. Elektroch. 9. 392.

geschieden und mit diesem Prozeß konkurriert die elektrochemische Scheidung. Der Orfordprozeß beruht bekanntlich auf der Bildung einer Doppelverb. von Schwefelnatrium mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen, die sich über der geschmolzenen Schicht von Schwefelnickel sammelt.

Der Brownesche Nickelprozeß löst nun mittels Chlor Nickelkupferschrot und gibt die erhaltene, mit Natriumchlorid versetzte Cu-Ni-Fe-Chlorürlsg. in Kupferbäder, deren Anoden aus demselben Rohmaterial wie das Ni-Cu-Schrot bestehen, nämlich aus Konverterstein, der in einem Kalzinierofen geröstet und dann mit Holzkohle reduziert niedergeschmolzen wurde. Dieser reduzierte Konverterstein wird also zur Hälfte als Schrot, zur Hälfte als Anodenmaterial in den Prozeß eingeführt. In den Kupferbädern wird reines Ni abgeschieden, wobei sich die Lsg. an Ni anreichert, bis sie zu einem Verhältnis von Ni : Cu = 80 : 1 anlangt. Diese Lsg. wird dann mittels Na_2S vom Cu befreit und nach Filtration und Oxydation mittels Chlor durch NaOH-Zusatz eisenfrei erhalten, in einem Verdampfungsapp. konz. und dann den Ni-Bädern zugeführt, wo sie mit Achesongraphitanoden elektrolysiert wird. Das erhaltene Chlor geht zur Ni-Cu-Schrotauflsg. und die dünner gewordene Nickelchlorürlsg. geht in den Verdampfer zur Konz. zurück. Im Verdampfer scheidet sich NaCl aus, das bei der NiCu-Schrotauflsg. wieder zugesetzt wird. Ein kleiner Teil wird wegen Einführung von Na_2S und NaOH zur Reinigung überschüssig, die dieser Menge entsprechende Chlormenge wird in Form von HCl bei der Chlorierung eingeführt.

Welchen Einfluß der Kupferchloridgehalt der Bäder auf die Stromausbeute hat, zeigt folgende Versuchstabelle einer Elektrolyse mit einer Lsg. von 44,3 g Cu, 55,6 g Ni und 100 g NaCl im Liter:

Kupferchlorid in % des Gesamt-Cu	50	20	16	7	5	3	2	1	0,5	0
Cu pro Amp.-Std.	0,6	0,84	0,95	1,29	1,6	1,7	1,75	1,9	2,09	2,14

Die Kupferbäder, aus Beton hergestellt, sind analog den Kupferraffinierbädern ausgestattet. Die Anoden sind 750 mm breit, 600 mm tief und 25 mm dick. Die Bäder sind 2560 mm lang, 850 mm breit und 850 mm tief, nehmen 500 Amp. auf und 6—10 Volt für 24 in Serie geschaltete Bäder. Die Nickelbäder sind aus Beton, 2370 mm lang, 715 mm breit und 400 mm tief. Kathoden sind 380 × 147. Die Achesongraphitanoden sind in elliptischen, unten offenen Tonrohren von 180 × 90 mm, welche als Diaphragma dienen, eingesetzt. Ein Kopfstück aus Steingut oder asphaltiertem Holze nimmt das Chlor auf. Das Ni-Bad benötigt 3,5—3,6 Volt und die Stromausbeute

betrage 93,5 %, somit erfordert 1 kg Elektrolytnickel 5,3 elektrische Pferdekraftstunden.

Nachstehend die Reinheit einiger Ni-Sorten:

Provenienz	Ni	Cu	Fe	C	S	Si
Orford-Ni . . .	98,91	0,13	0,4	0,23	—	0,05
	98,34	0,41	0,93	—	0,078	—
Mond-Ni	98,32	0,064	0,513	0,914	0,058	0,034
„ reinst . . .	99,34	0,014	0,225	0,335	0,007	—
Browne	99,85	0,014	0,085	—	0,0	0,0

Der Verdampfungsapp. für die reine Nickelchlorürlsg. besteht aus einer rotierenden, mit Ziegeln und Zement gefütterten Trommel, analog den rotierenden Trocken- und Schmelzöfen, von 5 m Länge und 1,8 m Durchmesser des Eisenzylinders. 90 l Öl sollen 1 cbm Wasser verdampfen.

Der Brownesche Prozeß stellt also die Anwendung des Höpfner-Prozesses auf metallische Legierungen dar, und dem Umstande, daß die Elektrolyse die durch hüttenmännische Prozesse erhaltenen Metalllegierungen lediglich zu scheiden hatte, verdankt dieses elektrolytische Verfahren wohl seinen Erfolg, da es sich nicht zur Aufgabe stellte, Prozesse, die sich hüttenmännisch in einfacher Weise vollziehen lassen, zu ersetzen. Es muß allerdings bemerkt werden, daß zur Zeit, als Höpfner in Amerika sein Verfahren vorführte, die Verfahren zur Erzielung schwefelfreier Ni Cu-Legierungen nicht genügend bekannt waren und ihm als zu kostspielig bezeichnet wurden.

Der Brownesche Prozeß zeigt übrigens, daß die elektrolytische Scheidung von NiCu aus Chloridlsgg. erfolgreich möglich war, ohne Chlor als Verkaufsprodukt zu verwerten. Es läßt dies erwarten, daß auch eine gut durchgearbeitete Methode, welche mit Sulfatlsgg. arbeitet, zum Ziele führt.

Der Brownesche Prozeß, nach welchem jahrelang täglich 454 kg Ni erzeugt wurden, wurde 1902 nach der Vertrustung außer Betrieb gesetzt, da die Ni-Erze, wie es scheint, ausschließlich nach dem Orfordprozeß verhüttet werden sollten. Ob der elektrolytische Prozeß vom Nickeltrust wieder aufgenommen wird, sei es wie von Browne angeführt, sei es zur Verarbeitung von Nickelchlorür auf Ni und Cl, ist uns nicht bekannt. Für die Verarbeitung von Ni-Chlorür gibt Browne[1] als beste Bedingungen an: 70 g $NiCl_2$, 180 g

1) Electroch. Ind. 1. 348.

NaCl im Liter bei 70° und 100—200 Amp./qm Stromdichte und lebhafter Laugebewegung.

Inzwischen waren auch von Höpfner[1] weitere Patente genommen worden, welche wieder die Laugung von Erzen mit Kupferchlorid zum Gegenstande hatten. In dem einen Patent ist das wesentliche eine geringe Konz. der Cuprilsgg. an Alkali- oder Erdalkalichloriden, im anderen Patent wird SO_2 zur Reduktion der mit NaCl versetzten Lsg. des bei der Röstung entstandenen $CuSO_4$ angewendet; Kupferchlorür kann dann durch Abkühlen gefällt werden; die Absch. der Alkalisulfate kann etwa nach Höpfners Vorschlag[2] erfolgen, die konz. Sulfatlsg. in eine stark konz. Chloridlsg. unter Umrühren einlaufen zu lassen. Eine Bedeutung haben diese Vorschläge nicht erlangt. Die Patente Höpfners sind nach seinem Tode an die Gesellschaft für Metallelektrolyse, G. m. b. H. in Siegen, seit 1. Juni 1903 übergegangen. Über die Anlage der Allgem. Elektromet. Gesellschaft in Papenburg ist hinsichtlich eines günstigen Ergebnisses nichts bekannt geworden. Das Höpfnersche Verfahren soll dort abgeändert sein. Nach Angabe von T. Ulke sei wie folgt gearbeitet worden: Erze und Matten werden mit Cuprilsg. gelaugt, die erhaltene Lsg. wird nach Reinigung und Entsilberung elektrolysiert und dadurch entkupfert; sie wird von neuem zur Laugung verwendet und nach Anreicherung an Ni wird das Cu total entfernt und das Ni elektrolytisch abgeschieden. Ein Patent von J. Savelsburg[3] in Papenburg dürfte wahrscheinlich eine neuere Arbeitsweise, die sich der Browneschen nähert, andeuten. Nach diesem Patente werden Erze (Sulfide, Matten und dgl.) in ihrer wäss. Suspension mit Chlor bei Ggw. von Fe_2O_3 behandelt, wobei sich die entsprechenden Chloride bilden und durch Oxydation des Schwefels Schwefelsäure entsteht. Aus dieser kann nach Zusatz von Chlorcalcium Salzsäure erhalten werden, die durch Einwirkung auf das Fe_2O_3 Eisenchlorid bildet. Die erhaltene Lsg. wird nun bei Ggw. überschüssigen Erzes (z. B. Nickelstein) mit Luft behandelt, wodurch alles Eisen durch das Erzmetall (z. B. Ni) ausgefällt werden kann. Die abfiltrierte, reine Lsg. (Ni-Chlorür) wird dann elektrolysiert.

Charles E. Baker und Arthur W. Burwell[4] lassen das Chlor direkt auf die Erze einwirken und zwar in einer von außen auf

1) Am. Pat. Nr. 704639 vom 27. Sept. 1900; Am. Pat. Nr. 704640 vom 27. Juli 1900; siehe Z. Elekroch. 9. 782 u. 87.

2) Am. Pat. Nr. 704036.

3) Am. Pat. Nr. 741840 vom 20. Okt. 1903.

4) Am. Pat. Nr. 741439 vom 23. Dez. 1902.

etwa 150° erhitzten Trommel. Der Schwefel der Erze werde dadurch in Chlorschwefel übergeführt, der bei 138° flüchtig ist. Durch die eine hohle Achse wird das Chlor eingeleitet, durch die andere wird der Chlorschwefel abgeführt. Die Chlormetalle werden gelaugt und in Sulfate übergeführt. Aus der Sulfatlsg. wird mit Anoden aus Kohle, Blei oder Ni zuerst Cu, dann nach Neutralisation und Zusatz von Ammoniumoxalat Ni und schließlich wird Fe elektrolytisch gefällt und nach Brikettierung niedergeschmolzen. Die Spannung wird bei den einzelnen Fällungen so gehalten, daß nur Cu, aber nicht Ni und Fe, dann nur Ni, aber nicht Fe abgeschieden wird — ein kostspieliges und zum Teil unmögliches Verfahren.

Trotz dem erwiesenen Erfolg, den das Chlorverfahren der elektrolytischen Kupfernickelscheidung in der Browneschen Anordnung erzielt hat, hat es doch dem hüttenmännischen Verfahren, dem Orfordprozeß, vorerst weichen müssen. Wenn auch beim Browneschen Verfahren die Verarbeitungskosten dieselben wie beim hüttenmännischen Verfahren gewesen sein mögen, so ist ein großer Vorteil des letzteren die bei gleichen Anlagekosten bedeutend größere Durchsetzfähigkeit einer Ofenanlage gegenüber einer elektrolytischen Anlage.

Ähnliches gilt vorläufig auch von den Sulfatverfahren. Die im Jahre 1892 von H. Vivian & Co. in Swansea (Wales) errichtete ektrolytische Anlage wurde im Jahre 1894 geschlossen. Die Anoden bestanden aus 60 % Cu und 40 % Ni und waren aus Rückständen der nassen Verarbeitung der kanadischen Ni-Erze erhalten. In 40 Zellen mit Cu-Ni-Anoden und 10 Zellen mit Bleianoden wurde bei einer Stromdichte von 100 Amp./qm gearbeitet. In den 40 Zellen hatte man analog dem 1877 von E. André[1] gemachten Vorschlage die Anoden gelöst und Cu abgeschieden, in den 10 Zellen wurde die Lsg. mit unlsl. Anoden entkupfert. Die Anlage hat mit zahlreichen Schwierigkeiten zu kämpfen: Knospenbildung in den Hauptzellen, die zu zahlreichen Kurzschlüssen führte, pulverförmiger Niederschlag in den Zellen mit Bleianoden, wodurch die Zellen bald durch das abfallende Pulver kurzgeschlossen wurden. 0,1 % Cu blieb trotz der später angewendeten niedrigen Stromdichte in den Ausfällzellen und mußte mit H_2S ausgefällt werden. Der sehr erhebliche Anodenabfall konnte nur mit Schwierigkeit wieder verschmolzen werden. Das Ni wurde durch Reduktion des durch Rösten des Sulfates erhaltenen Oxydes gewonnen. In der kleinen Raffinerie von

---

1) D. R. P. vom 1. Nov. 1877; s. Monogr. über angew. Elektroch., „Elektrometallurgie des Nickel" von W. Borchers, S. 4.

G. Schreiber in Burbach wird ein nur wenig Ni enthaltendes Schwarzkupfer seit Jahren in analoger Weise mit Erfolg auf Cu- und Nickelvitriol verarbeitet.

Die Balbach Electrolytic Nickel Refinery in Newark, N. J., wurde im Jahre 1894 in Betrieb gesetzt und arbeitete bis zum Jahre 1900 unter Leitung von F. A. Thum. Es wurden 94—97 proz. Nickelanoden der Orford Copper Co. of Constable Hook, N. J., raffiniert, in heißer Sulfatlsg. Jede Pferdestärke erzeugte in 365 Tagen bei 1,7—1,8 Volt am Bade und einer Stromdichte von 150 Amp./qm zwischen 2 und 4 t Elektrolytnickel. Im ganzen sollen 1000 t produziert worden sein. Aus unbekannten Gründen wurde der Betrieb im Jahre 1900 eingestellt, vermutlich wegen der erheblichen Menge der Anodenabfälle.

Um die gegossenen, sehr zerbrechlichen Anoden zu vermeiden, hatte F. Thum ein Patent für die elektrolytische Ni-Raffination aus Pulver oder Granulien genommen[1]. Nach diesem Patente sollen Rahmen das fein gepulverte oder granulierte Material aufnehmen. Die eine Breitseite des Kastens schließt eine Ni-Platte, die andere Seite hat ein geeignetes Diaphragma (Tuch usw.). Die einzelnen Kasten werden hintereinander in eine Zelle gesetzt, daß jede Plattenseite der Kasten der Stromeintrittsstelle und jede Diaphragmaseite der Stromaustrittsstelle zugewendet steht. Die Kasten sind also in Serie geschaltet.

Diese Anordnung hat T. Ulke auch für eine für die Consol. Lake Superior Co. projektierte, aber nicht ausgeführte Anlage vorgeschlagen; es scheint dem Ref. jedoch, daß die Anordnung in der vorliegenden Gestalt keineswegs für den Großbetrieb geeignet ist, es seien nur die vielen kleinen, durch kleine Öffnungen zu füllenden Kästen hervorgehoben und der Mangel einer zuverlässigen, energischen Zirkulation des Elektrolyten in denselben. Das erwähnte Projekt ist in „T. Ulke, elektrolytische Raffination des Kupfers[2]" hinsichtlich Anlage- und Betriebskosten ausführlich wiedergegeben. Die Anlage sollte mit 3400—4000 PS täglich 75 t Elektrolytkupfer, 7,5 t Elektrolytnickel und 2000—5000 oz. Edelmetalle aus gegossenen Anoden mit 80 bis 90 % Cu und 8—9 % Ni erzeugen[3]. Das Verfahren besteht, um es der Vollständigkeit wegen kurz zu wiederholen, darin, die Ni-haltigen Cu-Anoden elektrolytisch in saurem Bade aufzulösen und das Cu auszuscheiden; in dem Maße, wie sich $NiSO_4$ anreichert,

1) Am. Pat. Nr. 614633 vom 22. Nov. 1898.
2) Monogr. über angew. Elektrochemie.
3) Z. Elektroch. 9. 239.

wird dasselbe durch $CuSO_4$ ersetzt und aus dem elektrolytischen Betriebe genommen; von Cu und Fe, nach Neutralisation mit NH_3 befreit. Die Lsg. wurde zwecks Rückgewinnung des NH_3 eingedampft. Der Rückstand, $NiSO_4$, wird reduziert zu halbmetallischem Ni und dieses in einem Rahmen (wie vorstehend nach Thum beschrieben) elektrolysiert.

Ein Verfahren von E. A. Sjöstedt und J. H. James[1] (übertragen auf F. H. Clerque, Sault St. Marie, Kanada) geht wieder von Erzen oder Steinen aus. Dieselben werden konz., zerkleinert und entschwefelt und mit kochender Schwefelsäure (40proz.) behandelt. Die kalte Fl. wird verd., um alle Salze wieder zu lösen. Man elektrolysiert nun die Lsg. bei etwa 30 Amp./qm, wobei sie durch einen Luftstrom in Bewegung gehalten wird, bis das meiste Cu niedergeschlagen ist. Die Lsg. geht dann wieder zur Erzbehandlung und die Elektrolyse wird wiederholt. Hat sich Ni angereichert, so wird mit Ätznatron neutralisiert, man macht die Lsg. ammoniakalisch, oxydiert das Fe durch Luft, filtriert und elektrolysiert zur Ni-Gewinnung die Lsg. bei 60 bis 90 Amp./qm mit Nickelkathoden und Graphitanoden (in Sulfatlsg.!) bei 80 bis 90°, wobei sie mit Luft bewegt gehalten wird.

Auf die Arbeiten von E. Günther[2], Cu und Ni in schwefelsaurer Lsg. zu trennen und das Ni mit lsl. Anoden niederzuschlagen, wobei die erhaltene Anodenlsg. zur Herst. von Farbstoffen ($PbCrO_4$, CuO usw.) verwendet wird, können wir verweisen.

Bei der Bedeutung, die die Anodenabfälle besonders bei der Nickelraffination haben, ist eine Berechnung von Beckwith[3] über die Verschmelzkosten der Abfälle auf Anoden in Cupolofen von Interesse:

875 lbs. im Werte von	875 Mk.
verbrauchten 640 lbs. Kohlen . .	9 „
Arbeitslohn	20 „
	904 Mk.

Erhalten wurden: 635 lbs. Ni-Anoden im Werte von 1270 Mk. und 75 lbs. Abfälle im Werte von 75 Mk.

Die Erzielung guter Nickelniederschläge wird in mehreren Arbeiten und Vorschlägen behandelt.

W. Mc. A. Johnson[4] untersucht besonders das Aufrollen der Ni-Niederschläge. Die Ursache, warum heiße Lsgg. das Aufrollen

1) Am. Pat. Nr. 725998 vom 21. April 1903; Chem. Z. 38 vom 13. Mai 1903.
2) Z. Elektroch. 9. 240; Jahrb. 9. 562.
3) Metal Ind., August 1903. 4) Electroch. Ind. 1903. 212 u. 323

verhindern, bringt er in Zusammenhang mit der Bildung von Nickelwasserstofflegierungen. Diese erklären die Überspannung von 0,25 bis 0,50 Volt je nach der Niederschlagsspannung von Elektrolytnickel gegenüber gegossenem Nickel und die versch. Materialspannungen des Niederschlages gegenüber der Unterlage. Wie sich ein befeuchtetes Papier beim Trocknen aufrollt wegen versch. Spannungen der Außen- und Innenseite, analog verhält sich der Elektrolyt-Nickelniederschlag (= Nickelwasserstoff) gegenüber seiner Unterlage. Ausglühen macht hartes Elektrolytnickel weich, und auch Erwärmung bewirkt allmählich dasselbe, wobei die Überspannung gegenüber gegossenem Ni verschwindet. Heiße Lsgg. und niedere Kathodenspannungen (also mäßige Stromdichten), Entfernung des H aus der Lsg. (durch Anwendung eines Vakuums, in welchem der zirkulierende Elektrolyt gasfrei erhalten wird und dadurch eine Lsg. des okkludierten Wasserstoffes erleichtert) verhindern das Aufrollen; in gleichem Sinne wirken reine, gerauhte, nicht geölte und graphitierte Mutterplatten. Geheim gehaltene Zusätze sollen selbst in geringen Mengen ebenfalls günstige Wirkungen üben.

Nach D. H. Browne[1] wird das Abrollen der Nickelniederschläge durch stellenweise Metallabsch. bewirkt, „da jedes Nickelpartikelchen die benachbarten anzieht, so tritt eine Oberflächenspannung auf". Wie sich Hobelspäne rollen, weil sie auf der einen Seite komprimiert sind, so rollen sich bei Auftreten von Oberflächenspannungen die Nickelniederschläge. Hohe Stromdichte, slsl. Nickelsalze als Elektrolyt befördern das Abrollen. Intensive Zirkulation, Temp. des Elektrolyten von 70° und Stromdichten von 100 bis 200 Amp./qm ergaben bei neutraler Lsg. von 70 g $NiCl_2$ und 180 g NaCl im Liter gute Niederschläge. Die Untersuchungen von Browne wurden in der Absicht ausgeführt, Mutterbleche für die Elektrolyse zu erhalten. Es haben sich jedoch gewalzte Nickelbleche als die geeignetsten erwiesen.

Dr. G. Langbein & Co.[2] schlagen zur Absch. starker Ni-Niederschläge auf Matrizen aus Wachs usw., wobei kalte Lsgg. verwendet werden müssen, vor, die graphitierte Bildfläche der Matrize mit einem besonders gut leitenden Rahmen (Metall oder Graphit) zu verb.; es werde dadurch das Abrollen der Niederschläge vermieden.

O. W. Brown[3] beleuchtet die Vorgänge an den Ni-Anoden:

1) Electroch. Ind. 1903. 348.
2) D.R.P. Nr. 139372 vom 6. Juni 1902.
3) Electroch. Ind. 1. 487 (1903).

	Stromdichte in Amp./qm		Elektroden-potential		Stromausbeute %	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
glatt, gegossen	45	24	— 1,834	+ 0,208	46,29	75,4
in Säure gerauht, gegossen	45	24	— 1,44	0,252	91,32	92,05
gewalzt	47	47	— 1,889	0,145	8,47	63,27
elektrolytisch	47	47	— 1,883	0,143	12,65	61,61

Gut arbeitende Anoden können also durch Bestimmung ihres Selbstpotentials (gegenüber einer Kalomelelektrode) erkannt werden. Die Kathoden zeigen bei einem Entladepotential zwischen 0,22 bis 0,29 Volt höchste Ausbeute.

C. F. Burgess und C. Hambuechen[1] empfehlen elliptische Anoden, wodurch der Abfall von 15 % bei rektangulärer Form auf 5 % sinke. Dasselbe behauptet H. E. Starrett[2].

Die Hamilton Nickel Copper Refinery wurde 1900 in Hamilton mit 40 Bädern errichtet; ursprünglich sollten Sudburyerze nach Höpfner verarbeitet werden, später wurde sie für das Verfahren von Frasch umgeändert, der Betrieb jedoch bald eingestellt.

Die Patente von Frasch[3] betreffen unter anderem die Laugung von Erzen im Anodenraum; das Erz wird auf der Anode ausgebreitet und über ihm wird eine Sandschicht gelegt. Der anodische Vorgang sollte die Extraktion der Metalle aus den Erzen bewerkstelligen, gleichzeitig sollte an der Kathode Alkali gewonnen werden, während in einer zweiten Bäderreihe die Entkupferung vorgenommen wurde. Zu erwarten ist bei diesem Verfahren: Unvollständige, langsame Extraktion; unbequeme und teure Manipulation mit den Erzen; wegen der Diffusion durch das Sanddiaphragma sind nennenswerte Konzz. an Alkalihydroxyd im Kathodenraum nicht erreichbar.

Die hauptsächlichsten, zur Verarbeitung gelangenden Erze sind der neukaledonische Garnierit, ein Nickelmagnesiumsilikat mit 7 bis 8 % Ni[4], die kanadischen Sudburyerze und die norwegischen Erze mit 2—5 % Ni, 1—4 % Cu, 16—45 % Fe, 10—26 % S, 12—36 % SiO_2, 3—8 % Al_2O_3, 2—4½ % CaO, 1—14 % MgO.

Der Garnierit wird in Wassermantelöfen mit Schwefelkalium und 30 % Koks auf Rohstein mit 50—55 % Ni, 25—30 % Fe und 16—18 % S, der Rohstein wird in Flammöfen oder durch Bessemern auf 75 % Ni, 24 % S und 0,5 % Fe gebracht und durch

1) Electroch. Ind. 1. 347 (1903).
2) Am. Pat. Nr. 733602 vom 19. Dez. 1901.
3) Z. Elektroch. 7. 1022. 4) Es gibt auch Erze mit 8—20 % Ni.

Totrösten (mit 75 % des Rohsteines an Kohlebedarf) und Reduktion erhält man das Metall und zwar als 99proz. Produkt mit wenigstens 0,01 % S.

Die Sudbury- und norwegischen Erze werden in Wassermantelöfen[1] mit 15 % Kohleverbrauch auf einen Rohstein von 20 % Cu, 18—23 % Ni, 25—35 % Fe, 20—30 % S verschmolzen. Der Rohstein wird gebessemert und ein Konz-stein mit 43 % Cu, 40 % Ni, 0,3 % Fe, 13,76 % S gewonnen. Durch Röstung und Raffinierung werden Kupfernickel-Legierungen mit 50 % Cu und 49 % Ni erhalten. Die Scheidung erfolgt nach dem Orfordprozeß oder kann durch eine elektrolytische Methode erfolgen. Für das Mondverfahren[2] wird die bessemerisierte und totgeröstete Sudburymatte mit verd. Schwefelsäure gelaugt, wobei 66 % des Cu und nicht über 2 % des Ni extrahiert werden. Der Rückstand enthält 46—60 % Ni und wird in einem Turm von 7,5 m Höhe bei einer Temp. von nicht über 300° mit Wassergas behandelt. Von diesem Turm gelangt das Erz in den Verflüchtiger, wo es bei 100° mit CO behandelt wird. In Zersetzern wird das Nickelkarbonyl in Nickel übergeführt. Der Prozeß verlangt mehrfache Wiederholungen der einzelnen Operationen. Das Mondnickel enthält 98—99 % Ni bei 0,3—0,9 % C.

Pro Tonne Erz kann man für Röstkosten 2—6 Mk., für Steinschmelzen 9—15 Mk., für Konz-schmelzen 7—12 Mk. rechnen. Die Erzkosten sind je nach Metallgehalt sehr versch., als Minimum werden etwa 20 Mk. pro Tonne $3^1/_2$ % Ni-Erz ab Grube zu setzen sein. Nach M. Glasser[3] kostet pro 1 kg Ni: 7 proz. Garnierit in Neu-Caledonien 0,67 Francs, Ozeanfracht 0,70 Francs, Verhütten 1 Francs. Wo nun die Elektrolyse für die Verarbeitung am besten einsetzen kann, haben die oben beschriebenen Verfahren und Versuche angedeutet. Laugung der Erze mit Metalloxydlsgg. geben unvollständiges Ausbringen bei langsamer Verarbeitung; Laugung mit Säuren erwies sich als zweckmäßiger, doch sind die Laugekosten sehr von dem Gehalte der Erze an basischen Zusätzen (Kalk, Magnesia) beeinflußt, da diese den Säureverbrauch bedingen. Bei silikathaltigen Erzen ist das Aufschließen mit Säuren mit großen Umständlichkeiten und Kosten verbunden. Ein elektrolytisches Verfahren wird daher zweckmäßig von einem hochgradigen Material ausgehen. Ob dann ein Chlorverfahren oder ein Sulfatverfahren vorteilhaft ist, werden die lokalen Verhältnisse (unter anderen Kraftkosten) entscheiden, und nur wo diese be-

1) Stahl und Eisen. 1902. 1082.

2) Die Canadian Copper Co. konnte 1902 mit 11—12 Öfen täglich 1400 t Erz verarbeiten.

3) Echo des Mines et de la Métallurgie.

sonders günstig sind, wird sich eine elektrolytische Nickelgewinnung einführen und behaupten können.

Auch für die Behandlung von Nickelverbb. im elektrischen Ofen sind Vorschläge gemacht worden. Siemens & Halske[1], A.-G., gehen von Nickeloxydul aus. Dasselbe wird dadurch gewonnen, daß Nickelchlorid- oder Nickelsulfatlsgg. mit Alkali- oder Erdalkalioxyden oder -Karbonaten gefällt werden; der Niederschlag wird kalziniert und in heißem Zustande mit Wasser gelaugt. Die noch verbleibenden Verunreinigungen (z. B. MgO) werden im elektrischen Ofen bequem verschlackt. Um im elektrischen Ofen eine Kohlenstoffaufnahme des Metalles zu hindern[2], wird die untere horizontale Elektrode mit einer feuerbeständigen, zäh bleibenden Schlacke von MgO mit 20 bis 25 % Flußspat, Titanoxyden überschmolzen und das Nickeloxydul mit 2 Amp./qcm reduziert, am vorteilhaftesten sei hierzu Gleichstrom. Eine während der Schmelzung entstehende leicht flüssige Schlacke schützt das Metall gegen Kohlenstoffaufnahme von der oberen Elektrode. An der Ni-Gewinnung sind außer den deutschen Werken folgende Gesellschaften interessiert:

International Nickel Co. New York (Nickeltrust), etwa 60 % der Weltproduktion: Canadian Copper Co., Orford Copper Co., Anglo-American Iron Co., Vermillon Manuf. Co., Am. Nickel Works, Nickelcorporation, Société Minière Caledonienne.

Société Le Nickel, etwa 30 % der Weltproduktion, ist ebenfalls von International Nickel Co. kontrolliert.

Mond Nickel Co. in Clydach (Südwales).

Lake Superior Power Co., U. St. A. (außer Betrieb).

Australian Smelting and Refining Co. mit den Consolid. Nickel Mines.

Die Nickel-Aktiengesellschaft vormals Fleitmann & Witte in Iserlohn stellen Ni aus neukaledonischem Garnierit mit 7—9 % Ni her[3], ohne Anwendung des elektrischen Stromes. Es läßt sich mit den trockenen chemischen Prozessen Ni mit über 99 % Ni und weniger als 0,01 % S darstellen. Zur Ni-Gewinnung bei Co-haltigen Erzen wird ein nasser Weg angewendet.

E. F. Dürre bringt in eingehender Weise Bemerkungen über die neuere Metallurgie des Ni[4].

---

1) D.R.P. Nr. 149160 vom 18. Juni 1902; G. Egly, Am. Pat. Nr. 733578 vom 14. Januar 1903.

2) D.R.P. Nr. 151964 vom 18. Juni 1902.

3) Bericht von H. Danneel, Über die Düsseldorfer Ausstellung. Z. Elektroch. 9. 75.

4) Chem. Z. 2. Heft 5 und 6.

Patente.

Bergmann, Neheim. D. R. P. Nr. 140232 vom 1. Mai 1902. Verfahren zur Darstellung von Ni aus Ni-Erzen.

Perron, Rom. Am. Pat. Nr. 709 277. Behandlung von Ni und Ni-Cu-Erzen durch Extraktion mit Lsgg. der Sulfide der Alkalien oder des Ammoniums, welche freies Ammoniak enthalten. Dabei geht Ni in Lsg.

Herrenschmidt, Paris. D.R.P. Nr. 143 391 vom 30. Dez. 1900. Verfahren zur Behandlung schwefelsauren Ni.

Frasch, Hamilton, Kanada. Am. Pat. Nr. 717 183. Darstellung eines Co-Am-Salzes der Formel $Co(NH_3)_2 + 4 NH_3$.

Frasch, D.R.P. Nr. 146 363 vom 9. Jan. 1901. Eine Ni-Salzlsg. wird mit NH_3 im Überschuß versetzt und hierzu Alkalichlorid im Überschuß zugegeben. Chlornickelammoniak fällt aus.

International Nickel Co., New York. Am. Pat. Nr. 736 400 vom 18. August 1903. Verfahren zur direkten Herst. von Legierungen aus Nickeleisenerzen.

Zink.

Laugung von Erzen. — Ferraris[1] in Monteponi läßt sich eine Behandlung sulfidischer Mischerze patentieren, wonach diese mit Hilfe konz. Schwefelsäure, von welcher 2 Mol. auf 1 Mol. Zinksulfid angewendet wird, in Sulfate übergeführt werden. J. W. Worsey[2], St. Helens, und J. H. Lancashire[2], London, rösten die in bekannter Weise entschwefelten und sulfatisierten Erze in Muffeln unter Zusatz von CaO und $NaNO_3$. Das $NaNO_3$ geht in Na_2SO_4 über, welches die Auslaugung des $ZnSO_4$ unterstützt. C. Rogers[3], Kew, Victoria, und A. M. Oswald[3], Caulfield, Victoria, erhitzen zur Extraktion von Zn aus Sulfiderzen oder Tailings dieselben bei Rotglut, um die Sulfide in Sulfate überzuführen. Unter Zuhilfenahme von H_2SO_4 wird dann gelaugt. Diese Operationen müssen event. wiederholt werden. Die Lsg. wird dann mit Calciumpolysulfid, das durch Kochen von Kalk mit S erhalten wird, gefällt. Stone[4], Newark, bewirkt die Extraktion von Zn und Pb aus sulfidischen Erzen durch Schmelzen der Sulfide, Oxydation der flüchtigen Verbb. bei ihrem Entweichen aus dem Schmelzofen, Passierenlassen der entstandenen SO_2 und des ZnO durch Skrubber, wobei $ZnSO_3$ entsteht, und Fällung des Sulfits durch Erhitzen. Ellershausen und Western[5] laugen nach Am. Pat. Nr. 715771 vom 16. Dez. 1902 geröstete Erze mit saurer Ammonsulfatlsg., wobei Zinkammoniumsulfat erhalten wird.

---

1) Am. Pat. Nr. 707506.
2) D. R. P. Nr. 135056 vom 22. Dez. 1900.
3) Engl. Pat. Nr. 21097 vom 21. Jan. 1901.
4) Am. Pat. Nr. 712299.
5) Am. Pat. Nr. 715771 vom 16. Dez. 1902.

Aus diesem wird, event. nach vorherigem Ausfällen von Cd mit Zinkstaub, Zinkoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen.

$$2(NH_4)HSO_4 + ZnO = ZnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$$
$$ZnSO_4 + 2NH_3 = Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$
$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2NH_3.$$

Nach E. Walter in Eng. Min. J. 75. 399 (1903) wird der Prozeß in einer Versuchsanlage bei London ausgeführt und sollen die NH_3-Verluste gering sein, das saure Ammonsulfat soll das Eisen der Zinkblende größtenteils ungelöst lassen, der Rest von Fe und Cu wird durch Chlorkalk gefällt. Gegen das Verfahren macht Gilb. Rigg mehrere Einwendungen in Eng. Min. J. 75. 626: Saures Sulfat hat keine Vorteile gegenüber SO_4H_2 beim Laugen; Ammonsulfat löst Zinkhydroxyd bis 5 % des $ZnSO_4$ und gehen diese bei der Kalkdestillation verloren. Über die Schwierigkeit vollständiger Extraktion erwähnen die Veröffentlichungen nichts, ebenso über die Entfernung von Co- und Ni-Spuren, die die Farbe des erhaltenen Zinkweißes beeinflussen. Beim Ausfällen von ZnO fällt nicht reines ZnO, sondern basisches Sulfat, das durch Hitze nur schwer abzuspalten ist.

G. D. Delprat[1], Broken Hill, gibt auf das fein pulverisierte Erz eine Lsg. von Säure, die durch Zusatz von Natriumnitrat oder Natriumsulfat auf eine bestimmte Dichte gebracht wurde. Das durch Einwirkung der Säure sich entw. Gas reißt die Erzstückchen mit und ermöglicht dadurch eine Trennung von der Gangart. 90 % des Zn sollen in wenigen Minuten ausgeschieden werden. Das Prinzip dieser Methode ist 1901 von C. V. Pötter vorgeschlagen worden. K. Kaiser[2] will durch Behandlung der gerösteten Erze mit Zinkchlorid eine Masse aus Oxychlorid erhalten, die getrocknet und zerkleinert mit Salzsäure versetzt wird, wobei innerhalb 15 Minuten alles Zn gelöst werde. Die Lsg. wird dann elektrolysiert.

S. Ganelin[3] behandelt die oxydischen Pb-, Ag- oder Zn-Erze mit einem geschmolzenen Salz, das die Oxyde löst, und trennt hierauf den metallischen Teil vom Salze und den Erzen. Z. B. wird, nach Ausfällen von Pb und Ag durch Zn in der Schmelze, das verbleibende ZnO durch Auflösen der Schmelze in Wasser vom ursprünglichen Chlorzinkdoppelsalz getrennt[4]. H. C. Meister[5], St. Louis,

1) Am. Pat. Nr. 735071 vom 4. Aug. 1903; Engl. Pat. Nr. 19783 von 1903. Eng. Min. J. 77. 122.

2) Franz. Pat. Nr. 333773 vom 11. Juli 1903.

3) Am. Pat. Nr. 741653.

4) D. R. P. Nr. 153946 vom 25. Okt. 1899; vgl. D. R. P. Nr. 124846.

5) Am. Pat. Nr. 714502 vom 25. Nov. 1902.

behandelt Zinkkrätze mit Kalkmilch oder Soda, um das Zn in Oxyd oder Karbonat überzuführen.

Technisch eisenfreie Chlorzinklsgg. werden nach Wesenfeld, Dieke & Co.[1] dadurch hergestellt, daß Zinkverbb. mit Eisenchlorür unter Lufteinblasen behandelt werden. Die Verarbeitung der zinkbarythaltigen Schlacken der Unterharzer Hütten auf Chlorzink und Chlorbaryum bildet den Gegenstand mehrerer Patente[2].

Das Zinkchlorid soll nach W. Köhler (Electroch. Ind. **1**. 570) bei den Brunner Mond Werken durch Behandlung von Zinkerzen mit Chlorcalcium und Kohlensäure unter Druck gewonnen werden:

$$ZnO + CaCl_2 + CO_2 = ZnCl_2 + CaCO_3.$$

Höpfner hatte noch folgende, allerdings sehr umständliche Wege zur Zinkchloridgewinnung vorgeschlagen: Rösten der Zinkerze, Extraktion derselben mit SO_2; aus der Bisulfitlsg. wurde das Zinksulfit nach Vertreiben überschüssiger SO_2 gewonnen, dasselbe mit Eisenoxyd geröstet und dadurch in Sulfat übergeführt, das mit NaCl kalziniert: $ZnCl_2 + Na_2SO_4$ lieferte. Letzteres wurde nach künstlicher Kühlung durch Auskristallisation entfernt. Nach dem Am. Pat. Nr. 704641 behandelt Höpfner zinkoxydhaltiges Material mit NaCl-Lsg. und SO_2; aus der erhaltenen Lsg. wird durch Einleiten von SO_2 Natriumbisulfit niedergeschlagen. Das erhaltene $ZnCl_2$ wird mit CaO gefällt, die $CaCl_2$-Lsg. mit Bisulfit umgesetzt und das NaCl wieder in den Kreislauf eingeführt. Einen ganz ähnlichen Vorschlag hatte Kellner im Am. Pat. Nr. 690295 gemacht, wo er Zinkmonosulfit durch Rösten in Sulfat überführte, dieses durch Erhitzen mit $CaCl_2$ oder NaCl in $ZnCl_2$ umwandeln und das $NaSO_4$ auskristallisieren will. Die letztgenannten drei Verfahren dürften ihrer Umständlichkeit halber kaum jemals zur Herst. von Zinkchloridlsg. in technischem Maßstabe verwendet worden sein.

Zur Reinigung von Zinklaugen von Fe- und Mn-Verbb. schlägt L. Lucas[3], Hagen i. W., an Stelle von Chlorkalk als Oxydationsmittel Bleisuperoxyd vor, das in neutraler oder besser in mit etwas ZnO oder $Zn(OH)_2$ versetzter Zinklsg. sich sehr gut eignen soll. Diese Reinigungsmethode ist speziell für Sulfatlsgg. gedacht.

Elektrolyse wässeriger Zinklösung. — Die Vorschläge, Zink aus alkalischen oder aus Sulfatlsgg. zu gewinnen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt. Zwar sind die Bedingungen, reines Zink

1) D. R. P. Nr. 136521 vom 4. Juli 1901.
2) D. R. P. Nr. 137801, 133687, 112018.
3) D. R. P. Nr. 154085 vom 1. Nov. 1903.

aus solchen Lsgg. zu erhalten, bekannt, aber die Verfahren erwiesen sich gegenüber der hüttenmännischen Verarbeitung, trotzdem diese als eine sehr unrationelle bezeichnet werden muß, als zu umständlich und daher zu teuer. Meist wurden die gerösteten Erze gelaugt, was mehrere Operationen erforderte, wenn die ganze Zinkmenge ausgebracht werden sollte, die erhaltene Rohlsg. mußte geklärt und gereinigt werden, die reine Lsg. erforderte zur Regeneration nach der Elektrolyse wiederum reine Materialien bezw. Reinigungsoperationen.

Mehr Erfolge hatte die Gewinnung aus Zinkchloridlsgg., da in diesem Falle ein verwertbares Nebenprodukt, das Chlor, erhalten wird.

Nach Richard Amberg[1] läßt sich das Zink aus einer Lsg., der nur Alkalihydrat zugesetzt ist, sehr gut haftend und für analytische Zwecke quantitativ herauselektrolysieren, doch muß der Alkaligehalt hoch sein: Zink zu Alkali 1:45, wenn mineralsauere Salze anwesend sind, 1:75. Bei 0,1—0,5 Amp./qcm und 20° betrug die Spannung 3—3,5 Volt, KOH-Zusatz ist der beste, NH_3 am wenigsten vorteilhaft.

W. Strzoda[2] will Galmeischlamm, Hochofenstaub usw. dadurch verarbeiten, daß er das Erz in den Kathodenraum gibt und eine 10proz. Natronlauge als Elektrolyt verwendet; das erhaltene Zn sei 80proz., ist also wahrscheinlich schwammig und schließt viel ZnO ein. S. Sadtler läßt nach Elektroch. Z. **10.** 4 (1903) alkalische NaOCl-Lsg. über sulfidische Erze laufen. Das Sulfid soll sich zu Zinkat auflösen und der Schwefel zurückbleiben. Die Zinkatlauge geht in den Kathodenraum, wo nach Zinkabsch. eine natriumchloridhaltige Natronlauge zurückbleibt. Diese soll in einem Anodenraum wieder in Hypochlorit übergeführt werden (Ausbeute an Hypochlorit wohl nur einige Prozent), das zum Laugen neuerdings verwendet werden soll.

Siemens & Halske[3], A.-G. Berlin, wollen für die unmittelbare elektrolytische Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas diese Erze (Galmeischlämme, Flugstaub usw., keine geschwefelten Erze) mit Säure oder der bei der Elektrolyse entstehenden sauren Lsg. derart behandeln, daß stets Zinkoxyd im Überschuß verbleibt. Dadurch werde ein Mitlösen fremder Metalle, besonders Cd, Cu, Fe, verhindert. Bei tonerdehaltigen Erzen reichert sich die Lsg. allmählich mit Aluminiumsulfat an, das nach Zusatz

---

1) Ber. chem. Ges. **36.** 9, V (1903).
2) Chemikerz. **27.** 741 (1903).
3) D. R. P. Nr. 151988 vom 14. Oktober 1902.

von Kaliumsulfat in Form von Alaun erhalten werden kann. Analog könnte auch das Verfahren von Ganz & Co.[1] in Betracht kommen.

Tossiza[2], Paris, elektrolysiert Zinksulfat oder Zinkchloridlsg. mit Kupferanoden. Die Kupferlsg. aus dem Anodenraum wird mit der von ZnS stammenden SO_2 kontinuierlich gesättigt, elektrolysiert und dadurch die Anoden für den ersten Teil des Prozesses regeneriert. Da SO_2 als Depolarisation wirkt, so beträgt die ganze zur Zn-Absch. erforderliche Spannung nicht mehr als 2,3 Volt. Die Zinkabsch. dürfte jedoch wegen der Schwierigkeit, die Diffusion der Cu-Ionen von dem Anoden- nach dem Kathodenraum zu eliminieren, großen Hindernissen begegnen, Spuren von Cu in dem Kathodenraum geben schwammige Zn-Absch. Die durch die Diffusion der Cu-Ionen entstehenden Schwierigkeiten hatte Höpfner in einem ähnlichen Am. Pat. Nr. 669926 durch die Anwendung eines mit einer Hilfskathode ausgestatteten Mittelraumes zwischen Anoden- und Kathodenraum zu beseitigen gesucht. Im Kathodenraum wollte er Alkalihydroxyd gewinnen neben Zn, dieses also aus alkalischer Lsg. Das Alkalihydroxyd sollte zum Extrahieren von Zinkerzen dienen und gleichzeitig die Metalle Pb oder Cu niedergeschlagen und dadurch für die Verwendung als Anoden regeneriert werden.

Bei dem Chlorzinkverfahren haben wir vor allem die Höpfnerschen Arbeiten zu berücksichtigen, da sich aus diesen die jetzigen in Betrieb stehenden Anlagen entw. haben. Höpfner stellte die Chlorzinklsg. durch chlorierende Röstung von Zinkerzen mit Chlornatrium dar. Eine erste größere Anlage wurde 1894 in Fürfurt a. d. Lahn errichtet, wo sie 1895, 1896, 1897 in Betrieb stand. Wir bringen nachstehend eine Beschreibung dieser Anlage. L. Mond hatte schon 1894 die Höpfnerschen Bestrebungen in Gießen und Fürfurt studieren lassen und wurde hierauf bei der Brunner Mond Alkali Co. eine Zinkchlorid-Zers-anlage gebaut, welche nun mit 1200 PS täglich 6 t Zn und 18 t Chlorkalk fabrizieren soll. Die Apparatur dürfte gegenüber der ursprünglichen, von Höpfner gebauten und nachfolgend beschriebenen, etwas geändert worden sein. Nach dem Am. Pat. Nr. 701215 und 701216 schlägt L. Mond das Zink in kompakter Form auf zylinderförmigen Kathoden nieder, welche während ihrer Rotation auch in der Richtung ihrer Achse verschoben und dadurch aneinandergetrieben werden.

Außer der Anlage der Brunner Mond Co. in Winnington soll auch eine Zinkgewinnungsanlage nach Höpfner bei der Ersten Österreichischen Sodafabrik in Kruschau in Betrieb sein.

---

1) S. Allgemeines S. 669. 2) Am. Pat. Nr. 703857.

Über eine ausgeführte elektrolytische Zinkgewinnungsanlage, nämlich diejenige in Fürfurt a. d. Lahn, hat E. Günther in Eng. Min. J. 16. Mai 1903, S. 750 ausführlichere Mitteilungen gemacht. Nach denselben hat die Anlage während der Jahre 1895, 1896 und 1897 gearbeitet und wurde im Jahre 1898 eingestellt, angeblich wegen Ursachen nichttechnischer Art (persönliche Differenzen).

Das Rohmaterial waren Zinkabbrände von Meggen a. d. Lenne in Westfalen mit 10—16 % Zn. Die auf 1,5 mm Körnung gemahlenen Abbrände wurden mit 18—20 % Salz gemischt, während 20—22 Stunden im Muffelofen, von welchen vier aufgestellt waren, bei maximal 650° erhitzt. Die Charge für den Ofen betrug 4500 kg Abbrände und der Kohleverbrauch 900 kg pro Charge.

Nach der Auslaugung der heißen Charge wurde eine unreine, zehnproz. Zn-Lsg. erhalten. Das Na_2SO_4 wurde nach Kühlung auf —5° durch Auskristallisation, Fe und Mn wurden mit Chlorkalk und Marmorstaub und die übrigen elektronegativen Metalle mit Zinkstaub entfernt. Die erhaltene Lsg. enthielt im Durchschnitt 22 % $ZnCl_2$, 22 % NaCl, 0,05—0,06 % H_2SO_4 und Spuren von Pb, Th, und war nach Ansäuerung mit etwas Salzsäure frei von Arsensäure.

Die elektrolytischen Bäder hatten V-Form. Die Anodenräume waren von den Kathodenräumen durch Diaphragmen aus nitriertem Tuch getrennt (Fig. 96 u. 97).

a sind die als Kathode dienenden Zinkblechscheiben, *o* eiserne Zwischenlagen zur Befestigung der rotierenden Zinkscheiben auf der Welle *c*, *b* sind die Anoden aus glasharter Kohle, *k* und *i* sind die Stromzu- und Stromableitungen, Weißbuche ist das beste Material für Bäder, da harzreiches Holz Seifen mit Zinkchlorid gibt.

Die Bäder waren terrassenförmig aufgestellt, um die Lsg. von einem Bad zum anderen fließen lassen zu können. Der direkte Anschluß jedes einzelnen Bades an die Hauptleitung erwies sich jedoch vorteilhafter, da dann jedes einzelne Bad unabhängig von den Veränderungen des Elektrolyten in dem vorhergehenden blieb.

In die Elektrolyseure trat die Lsg. an den Breitseiten ein, strömte also senkrecht zur Achse des Bades; sie enthielt 9,5—10 % Zn und sollte nie weniger als 2 % Zn enthalten. Der Säuregehalt wurde peinlich auf 0,08—0,12 % HCl gehalten und während der Elektrolyse mußten etwa 0,03—0,05 g HCl pro Amp.-Stunde ersetzt werden. Neutrale oder alkalische Lsg. ergab keinen guten Zinkniederschlag[1].

---

1) Vgl. hiermit Foerster, Z. Elektroch. **2**. 16 und **6**. 301.

Die Zellen wurden mit 1000 Amp., entsprechend 100 Amp./qm belastet. Die Spannung betrug hierbei 3,3—3,6 Volt pro Zelle und der Nutzeffekt 97 %. Nach 30—35 Tagen betrug der Zinkniederschlag 800—1000 kg pro Bad, wurde im Flammofen mit 7—8 % Kohle bei 1,5—2 % Zinkverlust zu 99,97—99,98proz. Zn umgeschmolzen, die Verunreinigungen waren noch Blei (0,01—0,02 %) und Spuren Fe und Th.

Das Chlor ging durch einen Glas- oder Hartgummihahn aus den Anodenzellen zur Sammelleitung des Bades. Bei geringem Gehalt an Sulfaten war das Chlor frei von schädlichen Verunreinigungen, es enthielt 25—50 % Cl und wurde in vier Chlorkalkkammern, die in Serie geschaltet waren, geführt. Die Anordnung der Anlage ergibt sich aus Fig. 98 und 99.

Die ausführlichen Kostenberechnungen von E. Günther sind in nachfolgendem zusammengezogen und in anderer Aufstellung wiedergegeben.

Anlagekosten für 650 Tonnen Zn Jahreserzeugung.

Anlage zur Gewinnung einer reinen Zinklösung-rösterei, Laugerei, Reinigungsanlage . . .	180000 Mk.
Kraftstation 475 PS Dampfkraft inkl. Gebäude .	204500 „
Elektrolytische Anlage inkl. Gebäude	144500 „
Chlorkalkbereitungsanlage inkl. Gebäude . . .	81000 „
Grundstücke	40000 „
	650000 Mk.

Jährliche Betriebskosten

bei 360 Arbeitstagen (Materialien, Löhne, Amortisation: 3 % für Gebäude, 10 % für Einrichtung).

Kosten der 650 t Zink im rohen Erz:		
7000 t Erz à 5 Mk		35000 Mk.
Kosten der Rösterei:		
1270 t Salz à 10 Mk. . . .	12700 Mk.	
1410 t Kohle à 26 Mk. . . .	28200 „	
26 Arbeiter	23892 „	
Amortisation	3900 „	
	72692 Mk.	72692 „
Kosten der Laugerei und Laugereinigung (5 % Zn-Verlust sind in der Erzmenge bereits berücksichtigt):		
Materialien	29520 Mk.	
10 Arbeiter	9360 „	
Reparaturen u. Amortisation	9900 „	
	48780 Mk.	48780 „
	Zu übertragen:	156472 Mk.

	Übertrag:	156472 Mk.
Kosten der Kraft für Elektrolyse:		
456 PS à 220 Mk. inkl. 60 PS für Licht und Kraft		146200 „
Kosten der Elektrolyse:		
90 t Salzsäure	9000 Mk.	
22 Arbeiter	26800 „	
Reparatur und Amortisation .	32160 „	
Kohle für Zusammenschmelzen	1040 „	
	69000 Mk.	69000 „
Kosten der Chlorkalkbereitung inkl. Verpackung:		
1065 t Kalk	21300 Mk.	
Verpackung	26617 „	
Löhne	8200 „	
Amortisation und Diverses .	8083 „	
	64200 Mk.	64200 „
Kosten der Gehälter und Generalspesen . . .		29000 „
		464872 Mk.
Erlös aus dem Verkauf der Nebenprodukte:		
3181 t Glaubersalz von der Reinigung à 10 Mk.		31810 „
5655 t Eisenerz-Rückstände der Laugerei à 9 Mk.		50895 „
1775 t Chlorkalk à 100 Mk.		177500 „
		260205 Mk.
Herst-kosten von 637 t umgeschmolzenem Elektrolytzink und 13 t Abfälle, gleich 650 t . .		204667 „
Pro Tonne Zink 310 Mk., pro Tonne umgeschmolzenem Elektrolytzink		321 „

Es ist hierbei ein Ausbringen von 7,5 Einheiten angenommen, während in Fürfurt 8,5 erreicht wurden.

Sieht man von den Erzkosten ab und rechnet man die Jahrespferdekraft zu 100 Mk. (Wasserkraft), so ergeben sich als Verarbeitungskosten des Erzes:

Laugebereitung und Reinigung . .	122000 Mk.
Elektrolyse-Kraft 456 PS. à 100 Mk.	45600 „
Gehälter und Generalspesen . . .	29000 „
Betriebskosten	72000 „
	268600 Mk.
Chlorkalkbereitung	61200 „
	329800 Mk.

Glaubersalz	31810 Mk.
1775 t Chlorkalk	177500 „
	209310 Mk.
Verarbeitungskosten von 650 t Elektrolytzink	120490 Mk.
10 % Verzinsung der Kosten der Anlage, exkl. der Kraftstation	45000 „
	165490 Mk.

also Verarbeitungskosten pro 1000 kg Zink 255 Mk.

Die Kosten der Verarbeitung der chemisch reinen Chlorzinklösung auf Elektrolytzink betragen also 165490 Mk. — 122000 Mk = 43490 Mk. oder 70 Mk. pro Tonne Zink.

Ein elektrolytisches Zinkgewinnungsverfahren kann somit nur dann dem hüttenmännischen Verfahren überlegen sein, wenn sich die reine Chlorzinklsg. billig beschaffen läßt.

Elektrolyse im Schmelzflusse. — Die theoretischen Grundlagen der schmelzflüssigen Elektrolyse sind besonders durch Lorenz[1] geklärt worden. Praktische Erfolge sind noch nicht bekannt, einerseits verteuert das Eindampfen und Entwässern des in Betracht kommenden Zinkchlorids den Prozeß, andererseits sind haltbare Apparaturen noch nicht gefunden. Der erstgenannte Nachteil wurde dadurch zu umgehen versucht, daß man geschmolzenes Zinkchlorid im Kreislauf erhielt, bezw. dieses durch Einwirkung von Chlor auf Erze wieder regenerierte. Bei diesen Operationen wird die leichte Flüchtigkeit des erhitzten Chlorzinks zu berücksichtigen sein und jedenfalls lästig werden; auch ist eine Reinigung geschmolzener Salze im Schmelzflusse meist unmöglich.

Die Vorschläge von Larsen, Chlor bei Rotglut über das Erz zu leiten, von Twynam, Bleiglanz durch geschmolzenes Chlorzink in Bleichlorid überzuführen, von Ganelin, aus Bleichlorid durch Zinkzusatz unter Wiedergewinnung von Zinkchlorid Blei und Silber abzuscheiden, faßten Ashcroft und Swinburne in einem Verfahren zusammen. Sie führten gemahlene Blende in geschmolzenes Chlorzink ein, welches Blei- und Silbersulfid in die Chloride überführt, wobei sich Zinksulfit bildet. In dieses Gemenge wird nun Chlor eingeleitet, welches das Zinksulfid unter Abscheidung von S in Zinkchlorid zerlegt. Bei niedriger Temperatur (Rotglut) und überschüssigem Chlor bilde sich Chlorschwefel, bei höherer Temp. und überschüssigem Zinksulfid scheide sich Schwefel ab, die Rk. verläuft dann exothermisch und liefert alle Wärme zur Aufrechterhaltung des Prozesses. Das

1) Z. Elektroch. 1895. 319; 1901. 277 und 753.

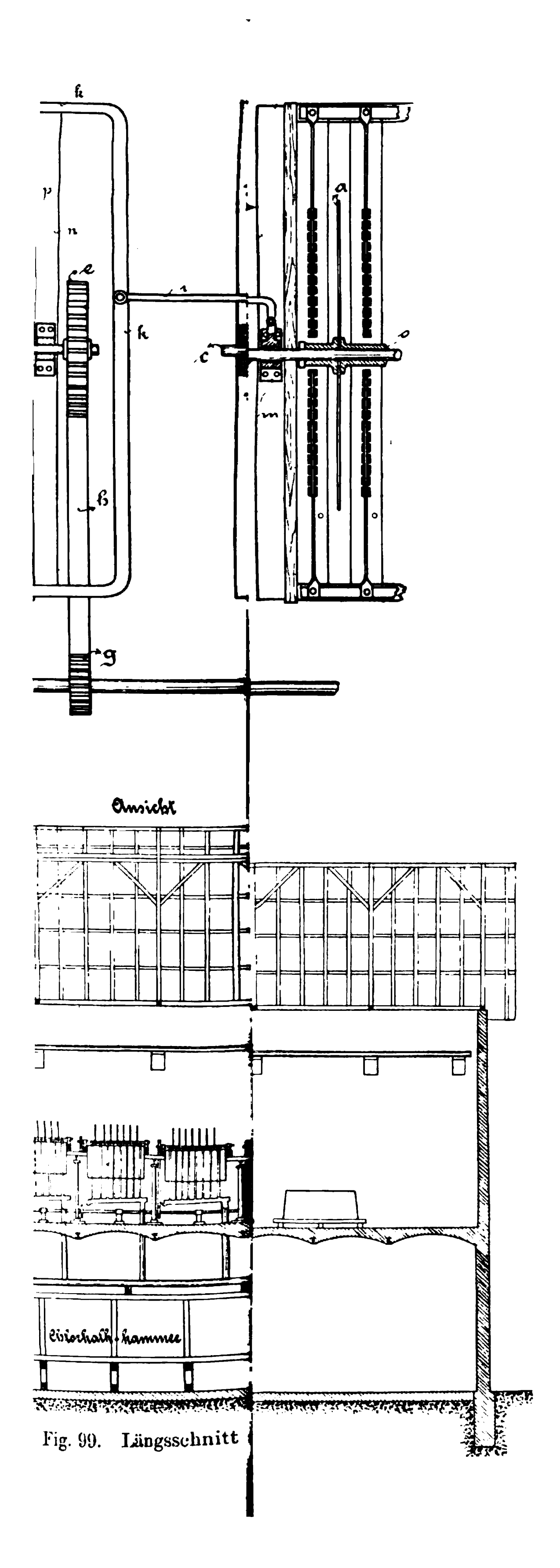


Fig. 99. Längsschnitt

Gemenge der Chloride wird einer fraktionierten Elektrolyse unterworfen, wobei sich Ag und Pb zuerst ausscheiden werden.

Nach J. Swinburne[1] werden die Zinkbleierze wie folgt verarbeitet: In einem Chlorierungsofen, der mit feuerfesten Steinen ausgefüllt und mit Eisen umkleidet ist, befinden sich die geschmolzenen Chloride. Es werden nun die Erze zugeschüttet und Chlor durch ein Kohlerohr am Boden eingedrückt. Die Temp. des Ofens läßt sich durch die Schnelligkeit der Chlor- und Erzzufuhr regulieren. Wird diese beschleunigt, so läuft der Ofen zu heiß, es destillieren Chloride mit dem Schwefel über. Der Überschuß an Hitze soll durch Ausstrahlung der Ofenoberfläche weggeführt werden, diese bestimmt also die Leistungsfähigkeit des Ofens. Ein Loch kann oben am Ofen geöffnet werden und zeigt die blaue Flamme des verbrennenden Schwefels das normale Arbeiten an, bei Mangel an Erz zeigen sich braune Eisenchloriddämpfe. Die Gangart hat etwa dasselbe spezifische Gewicht wie die geschmolzenen Chloride, stört also den Schmelzgang nicht. Ist eine Operation beendet, was sich durch das Auftreten der braunen Eisenchloriddämpfe zeigt, so wird abgestochen, jeder Abschnitt enthalte einen Zentner geschmolzener Chloride und Gangart. Der bisher verwandte Ofen faßte 10 t, ein größerer mit dünnerer Umkleidung dürfte bessere Resultate ergeben. Das Chlor wird mit 10—15 Pfund pro Quadratzoll (0,7—1 kg pro Quadratzentimeter) in den Konverter gepreßt, und mache das Pumpen und Chlorieren keine Schwierigkeiten, wenn nur das Chlor trocken sei.

Die geschmolzenen Abstiche aus dem Konverter werden in Wasser gelöst und in einer Filterpresse von der Gangart und Bleichlorid, das die größte Silbermenge enthält, getrennt. Durch Schmelzen mit Blei wird das Au und Ag extrahiert und durch Schmelzen mit Zn reines Blei und Zinkchlorid für die Elektrolyse erhalten. Das Filtrat, das Zn, Pb, Fe, Mn, Cu, Ag enthält, ist zu reinigen: Pb und Ag werden durch Schwammkupfer, dieses durch Zn, Ni, Co, Eisen und Mn durch Chlor nach Zusatz von etwas ZnO entfernt, wobei das Eisen als Oxyd gewonnen wird, das als Farbe mindestens 40 Mk. pro Tonne gilt. Das verbleibende $ZnCl_2$ wird nun eingedampft und in Gefäßen aus Eisen, die mit feuerfesten Ziegeln ausgekleidet sind, elektrolysiert. Je größer die Zelle, je niedriger sei die Spannung, sie betrage bei 3000 Amp. 4 Volt, bei 10000 Amp. erwarte man 3 Volt, die Stromausbeute sei 100 %. Die Elektro-

1) Eng. Min. J. 75. 194 und 76. 162; Vortrag vor der Faraday Soc. 30. Juni 1903; Elektroch. Techn., Juli 1903.

lyseure sollen unter Unterdruck betrieben werden, um bei Leckagen ein Austreten von Zinkchlorid zu hindern.

Alle Metalle werden gewonnen und nichts gehe durch Rauch oder Schlacke verloren, nur etwas Chlor müsse in den Prozeß eingeführt werden. Erze, die nach den gewöhnlichen Methoden unverhüttbar sind, können verarbeitet werden. Erz mit einem Metallwert von 176 Mk. pro Tonne könne man für den Konverter für 50—60 Mk. pro Tonne erhalten. Fehlen Fe, Mn und Cu im Erz, so kann der nasse Teil des Verfahrens weggelassen werden. Die Kosten der Umwandlung des Erzes exklusive Elektrolyse, aber inklusive Chlorersatz, der mit 1 Mk. pro 1 t Erz für jedes zu ersetzende Proz. Chlor zu bemessen sei, betragen nur 30 Mk. pro 1 t Erz. 1 Kw.-Jahr schlägt bei 4 Volt Badspannung 2,61 t Zink nieder und koste 500 Mk. bei Dampfkraft; 1 t Zink erfordert also im Jahre 200 Mk., 1 t Blei 60 Mk., 1 t Kupfer 100 Mk. bei Dampfkraft. Bei einer jährlichen Verarbeitung von 100000 t Erz mit 41 % Zn, 15 % Pb und 20 g Ag würden die Unkosten betragen für Erz 4000000 Mk., die Umwandlung 3000000 Mk., elektrische Energie bei Wasserkraft 1470000 Mk., Verluste, Provisionen 600000 Mk., zusammen 9070000 Mk., während der Verkauf der Metalle 20400000 Mk. ergäbe. Wir erwähnen diese Prospektziffern, obwohl die Verarbeitungskosten zu wenig spezifiziert sind, um eine Beurteilung des Wertes des Verfahrens zuzulassen.

Das Verfahren, das in einer großen Versuchsanlage bei London untersucht wird, ist vornehmlich für die Broken Hill-Erze in Neu-Südwales bestimmt. Dieselben enthalten nach A. A. Beadle[1] 20 bis 25 % Zn, 18 % Pb, 6 % Fe, 20 % S, 25 % Gangart, 300—450 g Ag pro Tonne, 3—5 g Au pro Tonne, der Rest ist Mn, MgO, Al_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3. Durch Aufbereitung werden 20 % der Erzmenge als Konzentrate mit 60 % Pb, 10 % Zn und 31 g Ag pro Tonne, durch magnetische Aufbereitung 50—75 % der Blende als ein Produkt mit 45 % Zn, 8—10 % Pb und 5—10 g Ag pro Tonne erhalten. Im Jahre 1903 wurden im Broken Hill-Distrikt gefördert:

1100514 t Erz mit 17 % Zn, 17 % Pb und 11 oz Ag pro Tonne,
hieraus wurden gewonnen:

203416 t	Bleiglanz mit 8,4 % Zn, 57,2 % Pb und 26,7 oz Ag pro Tonne,
22072 t	Röstprodukte mit 18,4 % Pb und 40,7 oz Ag pro Tonne,
61498 t	Schlämme mit 16,3 % Zn, 19 % Pb und 17,9 oz Ag pro Tonne,
21634 t	Zinkerz mit 38,8 % Zn, 12 % Pb und 13,7 oz Ag pro Tonne,
308681 t	nutzbares Material,

1) Eng. Min. J. 77. 479.

826497 t mit 18% Zn, 6,3% Pb und 6,1 oz Ag pro Tonne verbleiben als Haufenmaterial, für welches zurzeit eine Verwertung nicht besteht.

Elektrothermische Zinkgewinnung. — Die schlechte Wärmeausnutzung beim gewöhnlichen hüttenmännischen Zinkprozeß legt es nahe, an die Verwendung des elektrischen Ofens zu denken, von welchem infolge seiner großen Hitzekonz. eine bessere Wärmeausnutzung erwartet werden kann.

Es ist 1 Kw.-Std. äquivalent 870 kg/Cal. oder etwa $^1/_8$ kg Kohle von 7000 kg/Cal.; bei einem Kohlenpreis von 1,2 Pfg. pro Kilogramm und einem Kw.-Stundenpreis von 1,2 Pfg. (Wasserkraft) entspricht in kommerzieller Hinsicht 1 Kw.-Std. 1 kg Kohlen; wenn also an Stelle der 3—10 kg Heizkohle pro 1 kg Zink elektrische Erhitzung treten soll, so darf dieselbe je nach dem Zinkgehalt des Erzes 3—10 Kw.-Std. pro 1 kg Zink benötigen, in der Praxis sollen nur etwa 5 Kw.-Std. bei 40proz. Erz erforderlich sein, was einer bedeutend besseren Wärmeausnutzung gegenüber dem gewöhnlichen hüttenmännischen Prozesse gleichkommen würde.

Die vorstehende Überlegung zeigt, daß eine elektrothermische Zinkgewinnung wohl denkbar wäre, und dies besonders dann, wenn in der Nähe von Zinkerzbergwerken größere Wasserkräfte vorhanden sind.

Eine Reihe bleihaltiger Zinkerze lassen sich sehr schwer verhütten, so daß sie oft nahezu wertlos bleiben. Bleihaltige Zinkerze geben schlechtere Zinkausbeute und bedingen größeren Muffelverbrauch; der Bleigehalt dieser Erze wird aus diesem Grunde bei ihrer Bewertung nicht als Metallwert gerechnet, sondern eher vom Zinkwert in Abzug gebracht. Die Verarbeitung solcher Erze scheint durch die elektrothermische Zinkgewinnung erleichtert, da die höhere Temp. des elektrischen Ofens eine Verschlackung der Verunreinigungen ermöglicht, ohne die Zinkdestillation zu beeinträchtigen.

Die Zusätze können weniger durch Rücksicht auf Schmelzbarkeit, sondern im Interesse größter Metallausbeute bestimmt werden. Da die elektrische Erhitzung direkt auf das Material, sei es durch Strahlung, sei es durch Leitung, einwirkt, so sind auch dauerhafte Ofenmaterialien für Wände und Sohle leicht zu finden. Tatsächlich liegen nun auch bereits Vorschläge nach obigen Gesichtspunkten vor.

Carlo Casoretti und Francesco Bertani verhütten geröstete Zinkerze in der Weise[1], daß sie das mit Reduktionsmitteln gemischte Erz zunächst in Muffeln bis zur Destillationstemp. des Zn erhitzen

1) D. R. P. Nr. 129889 vom 13. Dez. 1899.

und dann eine weitere Erhitzung auf elektrischem Wege eintreten lassen (Fig. 100 u. 101).

In Muffel *a* wird das mit Reduktionsmaterial gemischte Erz eingeführt und fällt es, unterstützt von Haken *e*, in die Muffel *b*, welche wie die Muffel *a* von der Feuerung *c* erhitzt wird; von der Muffel *b* gelangt die glühende, reduzierte Erzmasse zwischen die Elektroden *f*, wodurch die Schmelzung und totale Destillation eintritt. Die Zinkdämpfe werden durch die Kanäle *k* in den Kondensations-

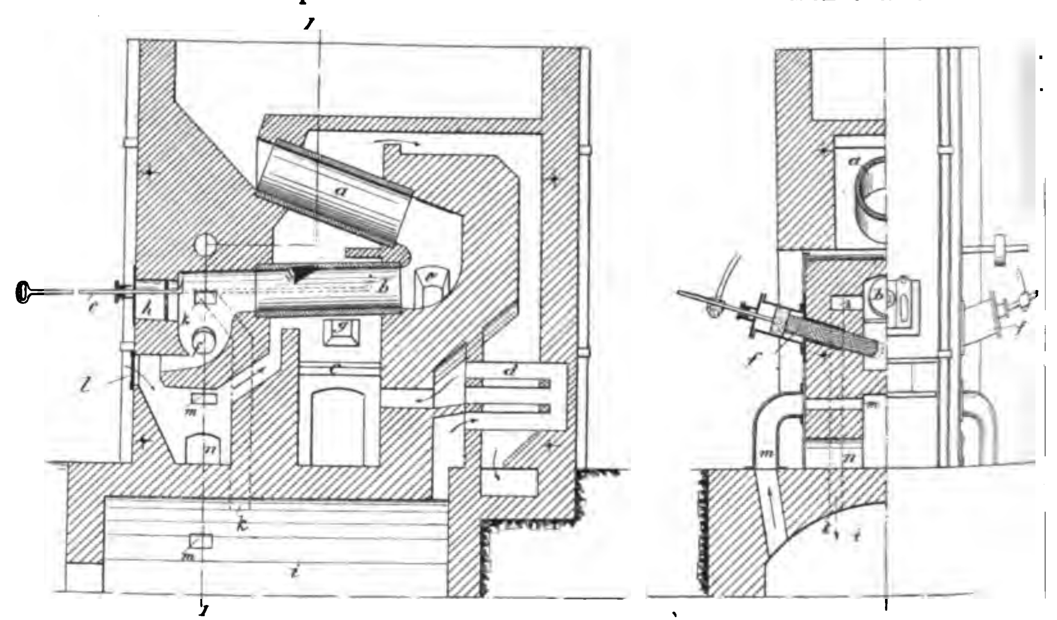


Fig. 100. Fig. 101.

raum *i* abgeführt und in die Schlacken durch *n* abgestochen. Der Ofen soll von der Società Elettrometallurgica Lombarda ausgeführt worden sein und 1 kg Zink mit 2 PS.-Std. und 15 % Reduktionskohle erhalten werden.

Die Versuche, Zink aus der ungerösteten Zinkblende durch Zumischung von Kalk und Kohle in den gewöhnlichen Öfen zu reduzieren, wobei der Kalk den Schwefel aufnehmen sollte, sind mißlungen. Ebenso die analoge Verarbeitung dolomitischer Zinkblenden und die Niederschmelzung von Zinkblende mit Eisenzusatz[1] im Schachtofen, wohl wegen der ungenügenden Hitzgrade. Für Durchführung dieser Rkk. wurde dann der elektrische Ofen vorgeschlagen und diese Kombination auch patentiert.

1) Biewend, Fischers Jahresber. 1895 u. 97.

F. Darmstädter[1] erhitzt Zinkblende im elektrischen Ofen mit Zuschlägen von Eisen oder Eisenoxyd und Kohle, wobei an Stelle von Eisenoxyd auch andere Zuschläge wie Kalk verwendet werden können. In diesem Falle erhält man Schwefelcalcium als flüssige Schlacke, während Zink destilliert. Ähnlichen Effekt erzielt man mit Zuschlag von Tonerde, Magnesia, Kieselsäure, oder anderen Metall- oder Metalloidoxyden, die oft schon in der Gangart selbst enthalten sind. Zinkoxyd zur Blende zugegeben, wird mit reduziert.

Wird die Blende ohne Kohlezusatz nur mit Zuschlägen genannter Art erhitzt, so erhält man Zinkoxyd, das nach Trennung von den Schlacken weiter verarbeitet werden kann.

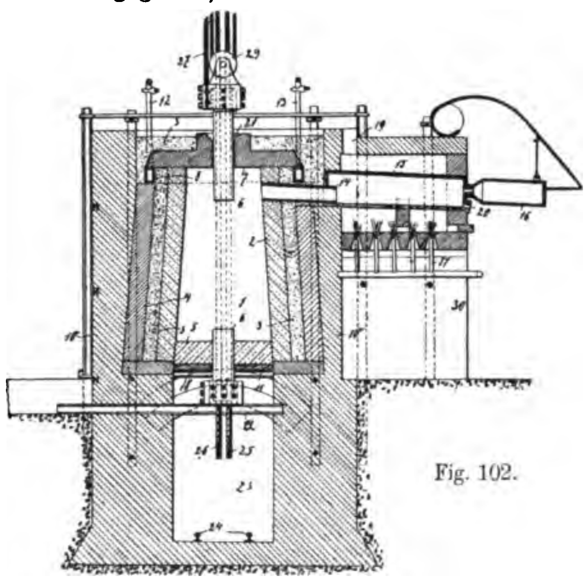


Fig. 102.

Analog lassen sich die schwefelhaltigen Blei-Cu-, Ni-, Co-, As-Verbb. verarbeiten, wobei die Metalle entweder in flüssigem Zustande gewonnen oder als Dämpfe abgetrieben werden.

R. C. Contardo[2], Sèvres, schmilzt Sulfide im elektrischen Ofen ohne vorgängige Röstung, der O für die Bindung des S wird als MnO_2 oder $NaNO_3$ eingeführt, die mit dem Erze vermischt werden.

Dorsemagen[3] verarbeitet kieselsäurereiche Erze durch Steigerung der Temp. des Erzkohlegemisches im elektrischen Ofen auf Zink und Siliciumcarbid. Fig. 102 zeigt den von ihm vorgeschlagenen Ofen.

Einen ähnlichen Ofen schlagen Borchers und Dorsemagen[4] für Verarbeitung von blendischen Pyriten, bezw. von Zinkerzen mit entsprechenden Zuschlägen zur Zink- und gleichzeitigen Ferrosiliciumgewinnung vor. Es soll auf ein 25 proz. Ferrosilicium gearbeitet werden. Derartige Kombinationen haben sich in der Praxis des

1) D. R. P. Nr. 132205 vom 19. Sept. 1899.

2) Engl. Pat. Nr. 26090 (1902).

3) D. R. P. Nr. 128535 vom 25. Dez. 1900.

4) Z. Elektroch. 1902. 742.

elektrischen Ofens bisher nicht bewährt. Ob in dem vorgeschlagenen Ofen Carborundum in den erforderlichen Qualitäten vorteilhaft neben Zink erzeugt werden, ist durch Großversuche noch zu beweisen, Ferrosilicium wird mit weit vorteilhafterer Energieausbeute aus Eisen statt aus oxydischen Rohmaterialien gewonnen.

Beachtenswert ist das Verfahren von A. K. Picard[1], Zinkerze mit Zusatz von Pech (etwa 5 % des Erzes) zu brikettieren und die (in belgischen Röhren) verbleibenden Destillationsrückstände auf Blei zu verarbeiten.

P. Danckwardt[2] erhitzt Zinkblende mit Natriumsulfat, Kalkstein, Koks und so viel Flußmittel, daß die Verunreinigungen des Erzes bei Gegenwart großen Kohleüberschusses abgeschlackt werden. Auf das entstehende Natriumsulfid wirke bei hoher Temp. das sich bildende Carbid, so daß Na die Schwermetalle frei mache.

O. W. Brown und W. F. Oesterle[3] erhitzen mit Kohle und Kalk vermischte Zinkblende im elektrischen Ofen. Neben Zinkdämpfen soll Calciumcarbid und Schwefelkohlenstoff entstehen!

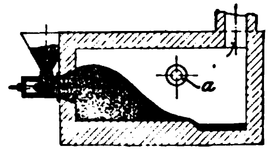


Fig. 103.

Größere praktische Bedeutung haben bereits die Arbeiten des bekannten schwedischen Erfinders C. G. de Laval erlangt. Sein Ofen ist in Fig. 103 dargestellt.

Er besteht[4] aus einem rechteckigen, elektrischen Herdofen, das Material wird an der einen Schmalseite kontinuierlich eingeführt und bildet einen abgeböschten Haufen, dessen abfallende Seiten vom elektrischen Flammbogen durch Strahlung erhitzt werden. Die Elektroden liegen auf der anderen Schmalseite des Ofens, ebenso ein Abzugsrohr für Gase und Dämpfe, ein vertiefter Herd für Schlacke und ein Stichloch für dieselbe. Die Rk. vollzieht sich in einem derartigen Ofen an der Oberfläche des Materialhaufens, was die Verwendung von staubfeinem Material erleichtert. Die Charge gelangt erst allmählich in die Nähe des Flammbogens, so daß zuerst Reduktion und dann Destillation eintreten soll, die Gase entweichen dann nicht explosionsartig. Wird ein feingepulvertes und getrocknetes Gemisch von ungeröstetem Zinkerze, vorzugsweise bleihaltigem, mit Kalk und Eisenerz in den Ofen

1) Chemikerz. 46. 10. Juni 1903; 27. 2. April 1904.
2) Amer. Pat. Nr. 746798 vom 15. Oktober 1903.
3) Am. Pat. Nr. 742830 vom 14. Mai 1903.
4) D.R.P. Nr. 148129 der Trollhättans Elektriska Aktiebolag; Am. Pat Nr. 729614 vom 19. März 1902; ein ähnliches Prinzip hat Chavarria-Contardo schon früher angewandt; vgl. Cl. P. Townsend, El. World and Eng. 1903. 41. 1014.

eingeführt[1], so werden die Metalle reduziert, die flüchtigen Metalle entweichen mit den Gasen und werden in einer Kondensationsvorrichtung verdichtet, das Schwefeleisen sowie die übrigen nichtflüchtigen Bestandteile schmelzen und fließen in den unteren Herd, von wo sie abgestochen werden. In Hafslund (Norwegen) wird von „Gustav de Lavals Elektriske Smaeltverk" Zink auf elektrothermischem Wege mit 2400 PS. erzeugt. Allerdings wird zurzeit von einer Verarbeitung von Erzen abgesehen und nur Rohzink auf ein über 99,9 proz. Produkt elektrothermisch verarbeitet. Bekanntlich ist auf gewöhnlichem Wege nur Raffinierzink mit höchstens 98,9% Zn zu erreichen, da der Gehalt von 1% Pb durch Einschmelzen nicht herabgedrückt werden kann. Eine Anlage für Trollhättans Elektriska Aktiebolag zur Verarbeitung der Zinkbleisulfide von Saxberg bei Ludwika soll errichtet werden[2].

A. Salguès benutzte in Crampagna (Ariège) zur Zinkgewinnung aus Erzen einen dicht verschlossenen elektrischen Ofen[3].

Um den Ofen dicht zu erhalten, werden die Wände und Eintrittsstellen für Elektroden gekühlt, dadurch kondensieren sich die Zinkdämpfe in den Fugen und Dichten ab. So ist die Teleskopelektrode mit einem zu kühlenden Rahmen umgeben, so daß 10 mm Spielraum bleiben. Bei den Beschickungs- und Arbeitslöchern liegt eine gußeiserne Platte auf einer gekühlten, metallischen Lippe. Die Ofenwände haben analoge Dichtung. Zwei Elektroden sind einer dritten, horizontal liegenden gegenübergestellt und mit dieser hintereinander geschaltet. Die horizontale Elektrode wird so lange angegriffen und ausgekühlt, bis sie der sich darin sammelnde Metallregulus schützt.

Sein Verfahren[4] besteht darin, oxydische oder geschwefelte Erze unter Zusatz von Flußmitteln und Hilfsstoffen wie Kohle, Eisen usw. zu erhitzen. Je nach den Arbeitsbedingungen schmilzt oder verflüchtigt sich Zink. In der Schlacke bleibt etwa 1% Zink und beträgt der Zinkverlust bei 40—45 proz. Erzen 2—3% der Zinkmenge, bei sehr armen höchstens 10%. Die Schlacken werden nur nach dem Gesichtspunkte des Metallausbringens geregelt, da sie im elektrischen Ofen auf alle Fälle schmelzbar sind.

Die Zinkdämpfe entweichen mit beträchtlichen Mengen von CO, und ist dadurch die Bildung von Zinkstaub erleichtert, die von

1) Am. Pat. Nr. 736611 vom 7. Oktober 1902.
2) El. World and Eng. **42.** 288 (1903).
3) Franz. Pat. Nr. 330665 vom 28. März 1903.
4) Ecl. el. **36.** 465 (1903); Berg. u. Hütt. **48.** 580 (1903).

kompaktem Zink erschwert. Salguès arbeitet daher auch auf Zinkstaub. Dieser enthalte neben Blei und Silber geringe Mengen von Verunreinigungen aus den Schlacken (95 % Zn + Pb mit 2 % Zn als ZnO). Den Zinkstaub kann man, soweit nicht direkt verwendbar, im Montefioreofen verdichten, oder nochmals destillieren, wobei er raffiniert wird, oder man raffiniert elektrolytisch, oder man schmilzt ihn unter Schlacke. Um kompaktes Zink direkt zu erzielen, ist eine vorherige Reduktion der Erze bei niedriger Temp. in einem Hilfsofen erforderlich; hierdurch werden die großen CO-Mengen im Destillationsofen beseitigt. Man erhält das Zink flüssig unter den Schlacken, wenn man mit den vorreduzierten Erzen mit Wid-erhitzung bei niedriger Temp. arbeitet. Als eine weitere Methode zur Erzeugung von kompaktem Zink schlägt Salguès vor, die Oxyde mit CO zu reduzieren, was bei niedriger Temp. geschehen kann, und das Zinksilikat, wenn es sehr flüssig ist, mit Gleichstrom elektrolysieren.

Der Kondensator ist aus vier Röhren in W-Form zusammengesetzt, in der Mitte oben sitzt eine Explosionsklappe aus Asbest. Am Ende der Röhre ist ein langer Asbestleinwandschlauch aufgesetzt, der den Rest des Zinkstaubes zurückhalten soll, ohne die Gase am Durchgang zu hindern. Das pulverige, pyrophorische Zink wird mittels eines Stempels noch im Kondensator in Patronenform gebracht. Um eine Verflüssigung von Zink beim Eintritte in den Kondensator zu vermeiden, werden die vom Kondensator austretenden kühlen Gase beim Eingang der Zinkdämpfe eingeblasen und dadurch diese verd.

Wegen der geringen Zink-, Blei- und Silberverluste sollen auch noch sehr arme Mischerze verarbeitet werden können. Eine totale Röstung derselben sei nicht erforderlich, 80 — 90 proz. Röstung genüge. In 100 Kw.-Öfen werden aus 45proz. Erz schon jetzt 5 kg Zink pro Kw.-Tag erhalten. Pro Kw.-Jahr könne man jedenfalls auf 2 t Zink kommen, was bei einem Preise von 50 Francs pro PS.-Jahr genüge, um die elektrische Erhitzung ökonomisch zu machen. Der Elektrodenverbrauch entspreche etwa dem Verbrauch an feuerfestem Material in den jetzigen Öfen. Anlage und Unterhaltung der Öfen seien verhältnismäßig billig.

In Crampagna selbst wird nicht auf Zink, sondern auf Zinkweiß gearbeitet, da dieses Vorteile im Preise gibt. Wie schon erwähnt, ist im Salguèsofen die Gewinnung von kompaktem Zink wegen der großen Verd. der Zinkdämpfe schwieriger. Für die Zinkweißfabrikation werden ausgesuchte Erze verwendet, man vermeidet hohe Spannung, um eine Verflüchtigung der Fremdteile zu hindern.

Um lokale Überhitzung und ein regelrechtes Herabsinken der Beschickung zu erreichen, wird oft durchgestochen. Die aus dem Ofen abziehenden Gase und Dämpfe brennen mit großer Flamme, in einer Mischkammer werden die Zinkweißdämpfe vollkommen oxydiert, in einem von Platten durchsetzten Röhrensystem abgekühlt und schließlich in Kammern verdichtet und die Gase durch Filtrierschläuche, welche den Rest des Zinkweißes aufnehmen, mittels Ventilators gedrückt. Das erhaltene Zinkweiß sei infolge der Zinkdämpfe mit CO merklich feiner, als das durch Destillation des Metalles gewonnene, es decke daher besser, verbrauche weniger Öl und trockne leichter. Die 5proz. Verunreinigung schade für die praktische Verwendung nichts.

Wie aus den Beschreibungen der einzelnen Verfahren der elektrothermischen Zinkgewinnung hervorgeht, bringt die Kondensation der Zinkdämpfe besondere Schwierigkeiten, da in den meisten bisherigen Vorschlägen Reduktion und Destillation nahezu gleichzeitig erfolgen und die Zinkdämpfe durch die Reduktionsgase stark verd. werden.

Zum Kondensieren von Metalldämpfen schlägt de Laval[1] vor, dieselben in einem Raume mit kaltem CO oder einem anderen indifferenten Gase zusammentreffen zu lassen, wobei diese Gase eventuell mit einem pulverförmigen Stoffe vermischt werden können. In dem Mischraum sind senkrechte Kühlrohre eingesetzt.

Armstrong[2] treibt die Metalldämpfe in zahlreichen dünnen Strahlen durch ein schmelzflüssiges Metallbad, dessen Temp. erheblich unter dem Siedepunkte des dampfförmigen Metalles liegt und das mit einer Schicht bedeckt ist, dessen Siedepunkt ebenfalls unter dem Schmelzpunkte des Metallbades liegt und dasselbe vor Oxydation schützt.

Nach Steger[3] sollen sich die an 2—5 Vorlagen angeschlossenen Zickzackrohre mit zwei aufsteigenden und einem absteigenden Arm gut bewähren und die Hauptbedingungen für eine gute Kondensation erfüllen:

Schaffung eines langen Weges mit Richtungswechsel für die Retortengase, Wirkung großer Oberflächen, starke Abkühlung und kleine Querschnitte, um Explosionen möglichst zu hindern.

Die elektrothermische Gewinnung des Zinks aus den Erzen hat bis heute noch keinen durchschlagenden Erfolg zu verzeichnen, wenn auch grundlegende Vorarbeiten bereits vorliegen. Jedenfalls bedarf

1) Schwed. Pat. Nr. 14974 vom 28. Sept. 1900.

2) D.R.P. Nr. 140032 vom 14. Sept. 1900.

3) Steger, Die Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten 1896.

der elektrische Ofen noch weiterer Ausgestaltung, die vor allem die Erzeugung konz. Zinkdämpfe zu berücksichtigen haben wird, was bei dem jetzigen, diskontinuierlichen Verfahren durch gleichmäßige Erhitzung von verhältnismäßig kleinen Mengen geschieht. Zur Erreichung dieses Zieles haben Bertani und Casoretti, sowie Salguès vorgängige Reduktion der Erze, Laval das allmähliche Vorrücken des Materials in den Lichtbogen vorgeschlagen.

Patente.

Bermont, Paris. D.R.P. Nr. 145926 vom 14. Dez. 1901. Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfid aus Zinkerzen bei ihrer Auslaugung mit Ammoniak.

The Cadmium and Zinc ores Products Synd. Ltd., London. D.R.P. Nr. 144994 vom 24. Febr. 1903. Verfahren zum Auffangen des aus Wind- oder Schachtöfen bei dem Verschmelzen zinkhaltiger Schwefelerze erhaltenen Flugstaubes u. dergl. mittels einer Fl.

Waring Chemical Co. Engl. Pat. Nr. 23925. 1902. Verfahren zur Extraktion von Zink und anderen Metallen aus Erzen u. dergl.

H. Paweck, Wien. Engl. Pat. Nr. 12859. 1902. Verfahren zur elektrolytischen Zn-Abscheidung.

E. Hopkins. Engl. Pat. Nr. 12859. 1902. Verfahren zur Gewinnung von Zink. — Zinkdämpfe durch eine Kohleschicht.

J. L. Roberts, Brooklyn. Am. Pat. Nr. 728239 vom 8. Sept. 1903. Verfahren zur Darstellung von Zink und Chromhydroxyd.

The Empire Zinc Co., Denver. Am. Pat. Nr. 724637 vom 7. April 1903. Verfahren zur Behandlung von Zn-Erzen.

H. Paweck. Am. Pat. Nr. 745378 vom 1. Dez. 1903. Verfahren zum Raffinieren von Zn. — Zusatz von Borverbb.

Schmieder, Lipine, O.-Schlesien. D.R.P. Nr. 140554 vom 26. März 1902. Verfahren zur Gewinnung von Zn in einem Schachtofen.

Blei.

Die gewöhnlichen metallurgischen Verfahren zur Gewinnung oder Scheidung von Blei sind so einfach, daß eine elektrochemische Methode besondere Vorzüge aufweisen müßte, um sich kommerziell zu bewähren. Solche Vorzüge können jedoch nur in speziellen Fällen hervorgehoben werden, nämlich wenn es sich um die direkte Gewinnung von Bleischwamm oder von wismutfreiem Blei, oder wenn es sich um die Scheidung von Werkblei handelt.

Die im Jahrb. **9.** 544 beschriebenen Appp. der Electrical Lead Red. Co. in Niagarafalls sollen im Herbste 1902 außer Betrieb gesetzt und umgeändert worden sein. Die neue Apparatur[1] besteht darin, daß die Anoden über der ringförmigen Kathode rotieren; der zu reduzierende Bleiglanz liegt in sehr dünner Schicht auf der

---

1) Nach P. G. Salom, Electroch. Ind. Okt. 1903. Am. Pat. Nr. 727457 vom 5. Mai und 17. Sept. 1903.

Kathode, was eine vollkommenere Reduktion ermöglicht (bis 98 %); die Rotation gestattet ferner die Anwendung höherer Stromdichte (bis 300 Amp./qm) und der reduzierte Bleiglanz wird kontinuierlich aus dem Elektrolyseur entfernt.

Ein ringförmiger, aus Antimonblei bestehender Kasten *B* mit den Seitenwänden *bb* dient als Kathode. Die Anode besteht aus den Segmenten *H*, welche an den Armen *D* befestigt sind, Gummiringe *oo*, die mit dem Anodenring verbunden sind, zwingen die Gase durch Aufsatz *h* zu entweichen. Ein Zwischenraum zwischen zwei Armen bleibt ohne Anodensegment und dient zur kontinuierlichen Beschickung und Leerung des Apparates (Fig. 104).

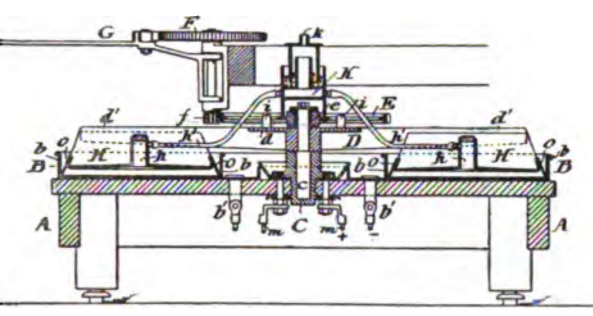


Fig. 104.

Der Herstellung von Bleischwamm dient ein App. von D. Tommasi[1] (Fig. 105). Die Bleianoden werden in einen viereckigen Kasten eingehängt, als Elektrolyt dient Bleinatriumacetat mit Beimischungen, die die Leitf. erhöhen und die Superoxydbildung verhindern sollen, eine sich drehende Scheibe, die zur Hälfte in den Elektrolyt eintaucht, dient als Kathode. Das nadelförmig niedergeschlagene Blei, das sich besonders zu Akkk. eignen soll, wird von zwei Schabern abgeführt.

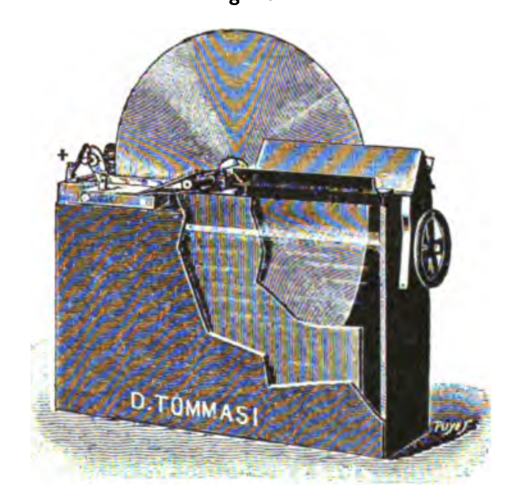


Fig. 105.

K. Elbs und F. W. Rixon[1] zeigen in einer Arbeit über die kathodische Absch. von Blei, daß ein Elektrolyt, der an der Kathode

1) Elektroch. Z. S. 426.

blättrig, kristallines Blei liefert, regelmäßig von dem Augenblicke ab Bleischwamm liefert, wo er Plumbisalz enthält.

Die sehr bemerkenswerte Anlage zur elektrolytischen Bleiraffination in Trail (Brit. Columbia) nach dem Verfahren von G. Anson Betts[1] wurde von F. Haber[2] 1902 besichtigt. Die 28 Bäder von 2,13 m lichter Länge, 1,05 m Tiefe und 0,75 m lichter Breite nahmen 10—12 Volt auf und lieferten bei maximal 95 % Ausbeute 6 t täglich. Nach den Mitteilungen von G. A. Betts[3] hatte der von ihm gewählte Elektrolyt, saure Kieselfluorbleilsg., noch den Nachteil der anderen Bleielektrolyten, kristallinische Auswüchse nach der Anode zu zu bilden. Dieser Nachteil soll durch Zusatz von Gelatine oder Leim, z. B. 1 kg Gelatine auf 5000 kg Lsg., beseitigt werden[4]. Außer Gelatine und Leim werden andere Substanzen, wie Pyrogallol, Resorcin, Hydrochinon, SO_2, Phenole empfohlen[5]. Der Bleiniederschlag soll dann ein sehr dichter sein. Die Wirkung dieser Zusätze scheint sich Betts als eine kathodische Depolarisation vorzustellen. Als Mutterbleche werden Bleiplatten verwendet, die in separaten Zellen durch Niederschlag auf verbleiten Eisenplatten erhalten werden. In den eigentlichen Raffinierbädern mußte von der Einsetzung von verbleiten Eisenplatten abgesehen werden, da diese von der Säure angegriffen wurden und die erhaltenen Bleiniederschläge weit weniger rein waren, als die mit Bleimutterblechen erhaltenen. Die Spannung der einzelnen Zellen, welche ursprünglich für 4000 Amp. und eine tägliche Leistung von 750 lbs. raffiniertem Blei berechnet waren, war höher als erwartet. Selbst bei nur 2800 Amp. Belastung betrug die Spannung noch 0,44 Volt. Betts erklärt diesen Umstand dadurch, daß der auf der Anode sitzende Schlamm die Verarmung des in nächster Nähe der Anode befindlichen Elektrolyten an Säure ermöglicht, der mit neutraler Lsg. gesättigte Schlamm biete erheblich größeren Wid. Betts empfiehlt daher dünne Anoden. Geeignete Appp. zum Auswaschen des Schlammes vom Elektrolyten sind sehr wichtig, da nur die der Verdunstung entsprechende Menge Fl. dem Betrieb zugeführt werden kann. Die 22 Anoden jeder Zelle wiegen 3 t und werden in 8—10 Tagen aufgelöst. Mit Rücksicht auf die nicht ganz zu vermeidenden Auswüchse auf den Kathoden werden

1) Jahrb. 9. 545; 8. 543.
2) Z. Elektroch. 9. 390.
3) Electroch. Ind. Aug. 1903.
4) Am. Pat. Nr. 713277/78 vom 9. Jan. und 9. Okt. 1902.
5) Das Engl. Pat. Nr. 21149 vom Jahre 1900 verwendet analoge Zusätze (Gummi arabicum usw.) bei der Elektrolyse von Metallverb., um die Abschsch. quantitativ zu erhalten.

die Kathoden auf einen Anodensatz zweimal gewechselt. Fe, Zn, Co, Ni lösen sich im Elektrolyten, Fe entgegen der Erwartung nur unbedeutend. Bi wird ebenso wie Sb aus dem Blei entfernt, was von keinem anderen Raffinationsprozeß behauptet werden kann.

Der Elektrolyt hatte gelegentlich die folgende Zus. in Gramm pro 100 ccm: Pb 6,07, Sb 0,0192, Fe 0,249, SiF_6 6,93 und eine Spur As. Die Reinigung des Elektrolyten kann auf versch. Weise erfolgen, z. B. kann das Pb durch Ausfällen mit H_2SO_4 weggeschafft werden, wobei die Kieselfluorwasserstoffsäure wieder gewonnen werden kann. Die Schlämme werden analog den Schlämmen aus den Cu-Raffinationen behandelt. Nach Betts[1] sollen Pb-, Cu-, Sb- und As-haltige Schlämme mit Chlor behandelt, die Chloride in Wasser gelöst und Sb- und As-Chlorid abdestilliert[2] werden.

Der Berechnung der Kraftkosten legt Betts neuerdings 0,35 Volt pro Zelle und 90 % Stromausbeute zugrunde, was einem Kraftbedarf von 7—8 PS-Tagen pro Tonne Pb entspricht, worin der Energiebedarf für Beleuchtung und andere Fabrikzwecke eingeschlossen ist.

N. S. Keith[3] schlägt als Elektrolyten für Bleiraffination Bleisulfat in Natriumacetatlsg. vor, da sich bei diesem Elektrolyten im Gegensatz zu Bleiacetat und Bleinitrat keine unlsl. basischen Niederschläge auf den Elektroden bilden. Die Elektrolyse vollziehe sich ohne Gasentw. und ohne Konz-änderungen.

Ferchland[4], Halle a. S., gewinnt Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlsg. mit Eisenanoden und Bleikathoden. Die entstehende Salpetersäure werde durch kontinuierlichen Zusatz von Bleioxyd oder Karbonat neutralisiert und die Bleikristalle durch Abstreicher von der Kathode weggenommen.

A. A. Beadle[5] bespricht die Vorteile der Elektrolyse von Bleiverbindungen im Schmelzflusse gegenüber der wäss. Elektrolyse: niedrige Spannung bei großen Stromdichten, direkt marktfähiges Produkt, elektropositivere Metalle gehen nicht in das Blei über.

Eine Arbeit von A. Apfelberg[6] behandelt die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid: die Ausbeute geht mit abnehmender Stromdichte zurück, bei hohen Dichten beträgt die Polari-

---

1) Am. Pat. Nr. 712640.

2) Identisch mit dem Verfahren von Ch. E. Baker und A. W. Burwell, Cleveland nach Am. Pat. Nr. 741439, Erze mit Chlor zu behandeln und die Metalloidchloride durch Verflüchtigen von den Metallchloriden zu trennen.

3) Trans. Am. Electroch. Soc. **1903**. 231.

4) D.R.P. Nr. 140317 vom 9. Sept. 1902. 5) El. Rev. London **51**. 608.

6) Z. anorgan. Chemie **36**. 36—75; vgl. auch S. 476.

sation 1,25 Volt und ist nahezu konst. Bei Elektrolyse in zylindrischem Gefäße konnte immer ein Bleinebel in der Schmelze beobachtet werden.

James Swinburne[1] gewinnt den S aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse eines schmelzbaren Metallchlorides, z. B. Bleichlorid, in welches die Schwefelverb. eingebracht wurde, das gebildete Chlor macht dann im Bade bei höherer Temp. den S frei, welcher kondensiert wird:

$$PbCl_2 = Pb + Cl_2$$
$$Cl_2 + PbS = PbCl_2 + S.$$

Eisen.

Im Hochofen verbraucht die Herst. von 1 kg Roheisen 1 kg Koks, entsprechend einem Wärmebedarf von 3200—4200 kg/Cal., wovon ca. 1600 kg, Cal. auf die Reduktion entfallen; im elektrischen Ofen werden bei der Reduktion von Eisenerzen ca. 0,3 kg Koks und 3600 PS.-Std. benötigt. Der Ersatz eines Hochofens mit der gewöhnlichen Leistung von 150—200 t Eisen pro Tag durch die elektrische Gewinnung würde also eine Anlage von ca. 30 000 PS. erfordern. Dem Anlagekapital von ca. 1 Mill. Mk. für die Hochofenanlage würde ein Anlagekapital von ca. 10—12 Mill. Mk. für die elektrische Fabrikation gegenüberstehen. Es ist also nach vorstehendem erklärlich, wenn die fabrikmäßige Herst. von Eisen im elektrischen Ofen z. Zt. nicht von den Erzen ausgeht, sondern sich auf die Verarbeitung von Eisenabfällen, event. Roheisen auf Stahl beschränkt und hierbei eine Qualität wie die des Tiegelgußstahles erstrebt, da dieser wegen der Unkosten für Tiegelabnutzung, sonstige Reparaturen, Brennmaterial kaum unter 300 Mk. pro t auf gewöhnlichem Wege hergestellt werden kann[2].

Die Eisen- und Stahlerzeugung im elektrischen Ofen war Gegenstand eines Vortrages von Dr. H. Goldschmidt gelegentlich der 10. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft f. angew. phys. Chemie in Berlin. Dem Abdrucke[3]) des Vortrages ist eine ausführliche Literaturzusammenstellung über die bisherigen Vorschläge zur elektrischen Eisengewinnung angeführt. Eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten Verfahren zur elektrischen Stahlgewinnung gibt folgende Tabelle.

---

1) D.R.P. Nr. 134734 vom 18. Juni 1898.
2) Goldschmidt, Z. Elektroch. 9. 654.
3) Z. Elektroch. 9. 647.

Verfahren von	Jahr	Ofentype	Zur Verarbeitung gelangendes Material	Kraftverbrauch pro Tonne Stahl PS.-Stunden	Kosten pro Tonne Stahl Mk.
Gin-Leleux	1897	Ofen mit Kohlenelektroden	Gußeisen und Blechabfälle	—	—
Stassano	1898	Ofen mit Kohlenelektroden 500 PS.	Hochprozentige italien. Eisenerze	3800—4000	75
Gysinge (Tiegelstahlqualität)	1900	Ofen ohne Kohlenelektroden 225 PS.	Gußeisen und Schmiedeeisen	1320	172
Froges-Héroult	1901	Ofen mit Kohlenelektroden 400 PS.	Gußeisen und Blechabfälle	1200	—
Keller	1901	Ofen mit Kohlenelektroden 1200 PS.	Eisenerze und Gußeisen	3800	72—80
Harmet	1901	Ofen mit Kohlenelektroden	Eisenerze	3600	24 (nicht Gesamtpreis)
Schneider	1901	Ofen ohne Kohlenelektroden	—	—	—
Ruthenburg	1901	Ofen mit Kohlenelektroden	Eisenerze	—	—
Conley	1902	Ofen mit Kohlenelektroden	Eisenerze	1000	48
			Gußeisen und Blechabfälle	1042	114

Goldschmidt behandelt in sehr eingehender Weise den Stassanoprozeß[1] und einige in seiner Ggw. vorgenommene Versuche.

Zusammensetzung

des verarbeiteten Erzes	der Zuschläge	der Kohle	der Charge	der Charge pro 100 kg Erz	
%	%	%	kg	kg	
Fe_2O_3 = 93,02	CaO = 51,21	C = 90,42	**Erz = 100**	Fe_2O_3 = 93,02	Erz
MnO = 0,619	MgO = 3,11	Asche = 3,88	**Kohle = 23**	MnO = 0,619	Erz
SiO_2 = 3,79	Al_2O_3, Fe_2O_3 = 0,5	H_2O = 5,70	**Zuschläge = 12,5**	SiO_2 = 3,79	Erz
S = 0,058				S = 0,058	Erz
P = 0,056	SiO_2 = 0,9			P = 0,056	Erz
CaO, MgO = 0,5	CO_2 = 43,43	des Teers	des erhaltenen Eisens	CaO, MgO = 0,5	Erz
H_2O = 1,72		%	%	H_2O = 1,72	Erz
		C = 59,2	Fe = 99,764	C = 20,9	Kohle
		Kohlenwasserstoffe = 40,5	Mn = 0,092	Asche = 0,892	Kohle
		Asche = 0,27	Si = Spur	H_2O = 1,21	Kohle
			S = 0,059	CaO = 6,401	Zuschläge
			P = 0,009	MgO = 0,389	Zuschläge
			C = 0,090	Al_2O_3, Fe_2O_3 = 0,062	Zuschläge
				SiO_2 = 1,125	Zuschläge
				CO_2 = 5,429	Zuschläge

1) s. Jahrb. 9. 547.

Die theoretische Berechnung der Charge ist nachstehend angegeben.

Zuerst seien die zur Berechnung nötigen, grundlegenden Zahlen angeführt.

Es werden verbraucht:

Zur Zerlegung von 1 Gramm/Mol. Fe_2O_3	192,000 Cal.
Zur Verwandlung von 1 kg Wasser von 100° in Dampf von 100°	637,000 „
Zur Erwärmung von 1 kg Wasserdampf von 100° um 1°	0,480 „
Zum Kalzinieren von 1 kg Zuschlag	425,0 „
Zur Erwärmung von 1 Gramm/Mol. CO_2 um 1° .	0,016 „
Zur Erwärmung von 1 Gramm/Mol. CO um 1°. .	0,0068 „
Zum Schmelzen von 1 kg Eisen	350,000 „
Zum Schmelzen von 1 kg Schlacken	600,000 „
Durch Verbrennen von 1 kg C zu CO werden erzeugt	2 175,000 „

Es werden verbraucht:

Zur Zerlegung des Eisenoxyds $\frac{93,02 \cdot 192}{0,16}$ . . .	111 552,000 Cal.
Zur Verdampfung des Wassers aus Erz und Kohle (1,72 + 1,21) 637	1 866,41 „
Zum Erhitzen des Wasserdampfes auf 500°, 2,93 · 0,048 · 400	562,56 „
Zum Kalzinieren der Zuschläge 12,5 · 425	5 312,5 „
Zum Erhitzen der CO_2 auf 500° $\frac{5,429 \cdot 0,016 \cdot 500}{0,044}$	987,09 „
Zum Erhitzen des entstehenden CO $\frac{20,9}{0,012} \cdot 0,0068 \cdot 500$	5 921,667 „
Zum Schmelzen des erzeugten Eisens 65 · 350 . .	22 775,2 „
Zum Schmelzen der Schlacke 13,89 · 600	8 334,0 „
in Summa	157 311,427 Cal.
Durch Verbrennung von C zu CO werden erzeugt 20,9 · 2175	45 457,500 „
Rest	111 853,927 Cal.

111 853,927 Cal. entsprechen bei 80 % Nutzeffekt $\frac{111\,853,927}{635,3 \cdot 0,8}$ = 219,08 PS.-Stunden oder, da 65,114 kg Eisen erzeugt werden, pro Kilogramm Eisen $\frac{219,08}{65,114} = 3,364$ PS.-Stunden. Es würde demnach kosten eine Tonne Eisen an elektrischer Kraft bei 0,00456 Mk. pro PS.-Stunde = 15,34 Mk.

Der Gang einer Operation, und zwar im kleinen Ofen, ist im nachstehenden angegeben.

Beispiel für den Gang einer Operation
(im kleinen Ofen mit 1000 Amp. und 80 Volt).

Ladung 70,25 kg Erzgemisch folgender Zus.	Eisenerze . . .	1000	Erzieltes Produkt 30,8 kg Schmiedeeisen.
	Kalk	125	
	Kohlenstoff . .	160	
	Beimengungen .	120	

Die Beschickung enthielt bei dieser Operation:

46,51 kg	Fe_2O_3	durch Erz	3,263 kg	CaO	durch Zuschläge
0,309 „	MnO		0,194 „	MgO	
1,895 „	SiO_2		0,056 „	SiO_2	
0,25 „	$CaO + MgO$		0,031 „	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	
0,86 „	H_2O		2,714 „	CO_2	

7,234 kg	C	durch Kohle
0,310 „	Asche	
0,456 „	H_2O	
3,552 „	C	Beimengung.
2,43 „	Kohlenwasserstoffe	
0,016 „	Asche	

Eigenschaft und Menge der Materialien:

Körper	Aufgegeben	Erhalten
Fe	32557,28 g	30727,312 g
Mn	239,745 „	28,336 „
Si	910,448 „	Spuren
S	29,000 „	15,172 „
P	28,000 „	2,772 „

Verlauf der Arbeiten:

Um 8 Uhr 15 Minuten beginnt die Ladung und wird Strom gegeben. Um 9 Uhr 15 Minuten wird die Ladung beendet und um 10 Uhr 15 Minuten wird gegossen. Der Strom wird derartig reguliert, daß nach 20 Minuten 80 Volt und 800 Amp. sind. Dann werden nach weiteren 20 Minuten 100 Volt und 1000 Amp. gegeben, und nach 30 Minuten geht man über zu 70 Volt und 600 Amp. Nach weiteren 30 Minuten wird auf 50 Volt und 500 Amp. herabgemindert, und während der letzten 20 Minuten sind 100 Volt und 1000 Amp. Im ganzen ist die gelieferte Energie 7290000 Volt-Amp.-Minuten,

welche bei cos = 0,8 gleich sind $\frac{7290000 \cdot 0,8}{60} = 972000$ Wattstunden $= \frac{972000}{735} = 132,24$ Pferdekraftstunden.

Thermisches Endergebnis:

Zur Reduktion des im Endprodukt enthaltenen Fe bedurfte man $\frac{30727,312}{112} \cdot 192$	52730,262 Cal.
Zur Reduktion des im Endprodukt enthaltenen Mn bedurfte man $\frac{28,336}{55} \cdot 94,6$	48,719 „
Zum Schmelzen des Metalles bedurfte man $30,8 \cdot 350$	10780,000 „
„ „ der Schlacke „ „ $6,3 \cdot 600$	3780,000 „
Zum Verdunsten des Wassers und zum Verwandeln desselben in Dampf von 100° bedurfte man $1,316 \cdot 637$	838,292 „
Zum Brennen des Kalkes bedurfte man $6,25 \cdot 475$.	2968,75 „
Zum Überhitzen des Wasserdampfes auf 500° bedurfte man $1,316 \cdot 400 \cdot 0,48$	252,672 „
Zum Überhitzen des CO_2 auf 500° bedurfte man $2,714 \cdot 500 \cdot 0,016 \cdot 0,044$	493,554 „
Zum Überhitzen der Kohlenwasserstoffe auf 500° bedurfte man $2,43 \cdot 500 \cdot 0,27$	328,05 „
Zum Überhitzen des bei der Reduktion von Fe und Mn entstehenden CO bedurfte man $\left(3 \cdot \frac{30727,312}{112} + \frac{28,336}{55}\right) 500 \cdot 0,0068$	2800,131 „
in Summa	75020,330 Cal.
Abzüglich durch die Verbrennung des eingefahrenen C in CO während der Reduktionen entwickelten $9,883 \cdot 2175$	21495,525 „
Rest	53524,805 Cal.

Mithin ist, da die gelieferte Wärme $= 132,24 \cdot 635,3 = 84012,072$ Cal. betrug, die thermische Leistung $\frac{53524,805 \cdot 100}{84012,072} =$ **61,33** %.

Die Berechnung der Kosten nach dem Stassanoverfahren (75,2 Mk. pro t) ist bereits im Jahrb. **9**. 553 gebracht worden, ebenso die Beschreibung des Verfahrens von Keller. Die Konstruktion des nach Art der Bessemerbirne kippbaren Ofens von Héroult[1] ist aus nachstehender Fig. 106 ersichtlich.

1) S. Jahrb. 8. 642.

Das Prinzip des Ofens von Héroult[1] bilden zwei Elektroden in der als Wid-material dienenden Schlacke über dem fl. Bade. Als ein spezielles Verfahren zum Raffinieren von Eisen beschreibt die Soc. Electromet. Franç. in Froges[2] das Bessemern von Roheisen zur Entphosphorung und hierauf folgendes Heißhalten im elektrischen Ofen, um die notwendigen Zusätze zur Raffinierung zu geben. Diese

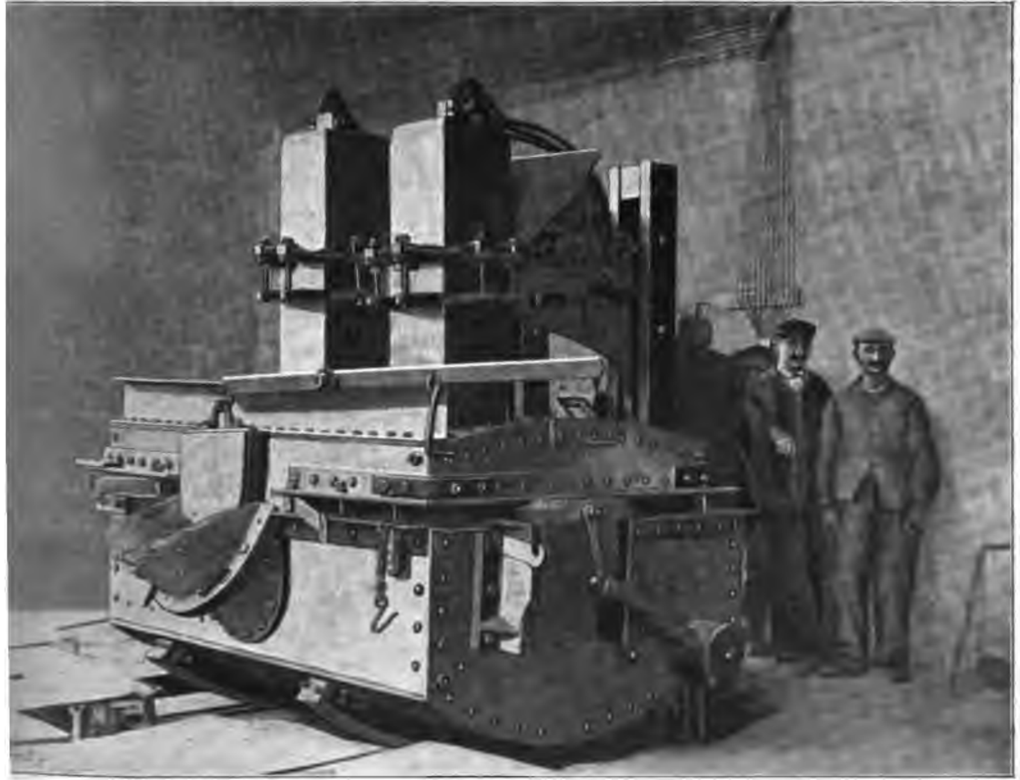


Fig. 106.

Beschränkung auf die letzten Feinoperationen soll die Überführung von Eisen in Stahl in der halben Zeit (also mit halbem Energieverbrauch) ermöglichen. In La Praz sollen täglich 6—7 t Elektrostahl erzeugt und von Descours Cabaud & Cie., Lyon, in den Handel gebracht werden. In Kortfors (Schweden) soll die schwedische Héroult-Stahlgesellschaft ebenfalls Stahl erzeugen wollen.

---

1) Am. Pat. Nr. 721703 vom 11. Okt. 1900, erteilt 3. März 1903.
2) Franz. Pat. Nr. 328350 vom 7. Jan. 1903.

Die Kosten der Stahlgewinnung auf elektrischem Wege errechnet Couley bei seinem Verfahren[1] wie folgt:

I. Tagesproduktion von 100 t Stahl, direkt aus Erzen gewonnen.

Elektrische Energie	1000 Mk.
30 t Koks à 8 Mk.	240 „
200 t 65proz. Erz à 14 Mk.	2800 „
Reparaturen und Unterhaltungskosten . . .	200 „
Arbeitslöhne	500 „
	4740 Mk.

für 100 t Stahl, oder 47,40 Mk. pro Tonne Stahl.

II. Tagesproduktion von 24 t Stahl, aus Roheisen und Eisenabfällen gewonnen.

Elektrische Energie	250 Mk.
12 t Eisenabfälle à 112 Mk.	1344 „
12 t Gußstücke à 64 Mk.	768 „
Reparaturen und Unterhaltungskosten . . .	100 „
Arbeitslöhne	260 „
	2722 Mk.

für 24 t Stahl, oder 113,50 Mk. pro Tonne Stahl.

Analysen von im elektrischen Ofen gewonnenen Stahl nach Goldschmidt:

	C	Si	P	S	Mn	
Stassano . . .	0,04				0,05	
	0,17	Spur	0,029	0,05	0,07	
	1,51				0,26	1,22 Cr
Héroult	0,6—1,8	0,003	0,003	0,007	0,15	
Kjellin	0,95	0,35	0,014	0,015	0,33	
	1,20	0,74	0,013	0,010	0,46	
	1,45	0,47	0,011	0,010	0,49	

Die verwendeten Spannungen zwischen Elektrode und Bad sind bei Héroult 30 Volt, bei Keller 25—30 Volt bei Erzverarbeitung und 50—75 Volt bei Eisenverschmelzung, bei Stassano 80—170 Volt.

G. Gin bespricht[2] die Nachteile der jetzigen Öfen für elektrische Stahlerzeugung: die Kohleelektroden bilden ein Hindernis für die Entkohlung, denn die Reduktion der Bestandteile der geschmolzenen Schlackendecke tritt viel eher auf Kosten der Kohle-

1) Jahrb. 9. 555.

2) Diskussion zu dem S. 718 erwähnten Vortrag von Goldschmidt.

elektroden, als auf Kosten der in dem Metallbade als Verb. oder als Lsg. vorhandenen Kohle ein. Um dieses zu vermeiden, hat man Öfen konstruiert, in denen der Strom, der das Bad durchkreist, durch Induktion ohne Anwendung von Elektroden erzeugt wird. Es ist aber gut, daran zu denken, daß diese Appp. eine erhebliche magnetische Verstreuung aufweisen, und deshalb keine gute Ausnutzung der elektrischen Energie zulassen.

Um diese Störungen zu vermeiden, d. h. die Benutzung von Schlacke unnötig zu machen und Kohleelektroden verwenden zu können, hat Gin seinem elektrischen Ofen die Form eines Kanales von großer Länge und geringem Querschnitt gegeben, der von der Schmelze ausgefüllt wird, die ihrerseits in zwei große, durch innere Wasserzirkulation erstarrt erhaltene Stahlblöcke an beiden Seiten endigt.

Der Durchgang von Strom in geeigneter Stärke durch das den Leiter bildende geschmolzene Metall erzeugt genügend Wärme, um die ganze Masse in Fluß zu erhalten und ihm diejenige Temp. zu erteilen, die für die Hervorrufung der zur Läuterung des Metalles dienlichen Rkk. am geeignetsten ist. Der große Querschnitt der festen Metallblöcke, die die Enden des Metallkanales bilden, verhindert dort eine Erzeugung zu hoher Temp., ein Umstand, der durch die Zirkulation kalten Wassers unterstützt wird.

Um dem ganzen Ofen eine geeignete Form zu geben, führt man den Kanal in Windungen, die sich gegenseitig umfassen, derart, daß man eine Art Glühlampe hat, deren Fäden durch einen Strom fl. Metallschmelze gebildet werden.

Ch. Grange[1], Aiguebelle, schlägt einen elektrischen Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm vor. Der Ofen dient zum Schmelzen des in einem Schachtofen nach Reduktion erhaltenen Eisenschwammes. Der Schmelzraum ist durch eine Scheidewand in zwei Kammern geteilt, um in die eine Kammer, die Kohleelektroden enthalten, keine Schlacke, welche schlecht leiten würde, gelangen zu lassen. Die Schlacke wird aus der einen Kammer, das Eisen aus der andern Kammer, welche die Elektroden enthält, abgezogen.

P. Girod[2] setzt einen Schmelztiegel in pulverige Wid-masse aus Graphit, event. mit Eisenszusatz. Dieser Wid. wird durch den elektrischen Strom erhitzt; auch der Ofen von Alleyne Reynolds[3] ist ein Tiegelofen mit Wid-erhitzung.

1) D. R. P. Nr. 139097 vom 19. März 1902.

2) Franz. Pat. Nr. 329822 vom 28. Febr. 1903.

3) L'ind. électroch. 1903. 63 u. 72; Engl. Pat. Nr. 11000, 11001/2 vom 14. Mai 1903.

Soc. Electromét. Franç. in Froges[1] geht in einem neueren Vorschlag, analog wie Harmet, von getrennter Zuführung des Reduktionsmittels und des Erzes aus. Ein gemeinsamer Schacht bildet die Reduktionszone. Die Ofensohle ist als Elektrode ausgebildet, eine zweite Elektrode ist im Zuführungsschachte des Reduktionsmittels und eine dritte Elektrode an der Einführungsstelle des Erzes in den Reduktionsschacht eingesetzt.

Der Ofen von E. A. Sjöstedt[2] besteht aus einem Kohleboden. kühlbaren Seitenwänden, mit einem unteren Abstichloch für Eisen

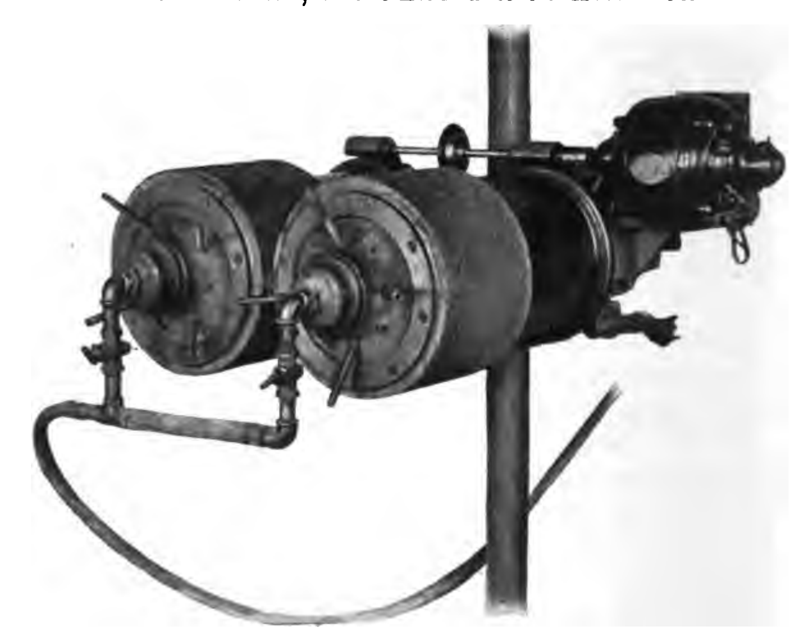


Fig. 107.

und einem oberen für die Schlacke. Der Ofen steht auf Säulen, um einen Abstichtiegel unter ihn fahren zu können.

Die Eisen- und Mangangewinnung mittels schmelzflüssiger Elektrolyse einer Lsg. des Rohmaterials in geschmolzenem Flußspat bezweckt Simon[3], Bordeaux, in einem im Jahrb. 8. 551 beschriebenen Ofen.

C. S. Bradley[4] läßt analog dem Bleischmelzprozeß Eisenoxyd und Eisensulfid im elektrischen Ofen aufeinander einwirken.

1) D. R. P. Nr. 142830 vom 18. Dez. 1901.

2) Engl. Pat. Nr. 14963 vom 6. Juni 1903; Am. Pat. Nr. 726364 vom 20. April 1903 und 20. Sept 1901.

3) Am. Pat. Nr. 704393.

4) Engl. Pat. 1903 Nr. 17434.

Ganz eigenartig sind die Vorschläge von M. Ruthenburg, über welche im Jahrb. **9.** 553 berichtet wurde. In Fig. 107 ist der Apparat von Ruthenburg abgebildet.

Die zwischen den zwei rotierenden Walzen sich bildende Brücke erfordert bei einem Querschnitte von 1,25 × 1,25 × 10 Zoll 1500 Amp. × 150 Volt. Die Spannung wurde auf 70 Volt herabgemindert nach Zusatz von Eisenspänen[1]. P soll von 0,6 auf 0,135 % zurückgehen. Der S wohl wegen der Rk. von Fe_3O_4 und FeS weggehen(?). Zum Reduzieren von Erzen will Ruthenburg[2] einen Teil des geschmolzenen Magmas flüssig unter hoch erhitzter Atmosphäre halten und in diese das mit flüssigen Kohlenwasserstoffen vermischte Erz bringen, wodurch das Erz über der flüssigen Stelle des Magmas reduziert wird. Den Kraftbedarf für das Fritten der pulverförmigen Erze gibt Ruthenburg neuerdings zu 250 Kw.-Std. pro Tonne Erz an, während im Vorjahre 450 Kw.-Std. als erforderlich bezeichnet wurden. Ein wesentlicher Fortschritt in der Eisenerzeugung durch den Vorschlag von Ruthenburg ist trotz seiner Eigenart nicht ersichtlich.

Patente.

Keller, Leleux & Cie., Paris. D. R. P. Nr. 140838. Elektrischer Ofen zum Erhitzen und Schmelzen beliebiger Stoffe mit von Induktionsströmen durchflossenem und von diesem erhitzten Heizwiderstand.

Syndicat de l'acier Gerard, Paris. D. R. P. Nr. 147326 vom 7. Sept. 1901. Verfahren und Anlage zur Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen.

J. Leinberger, Darmstadt. D. R. P. Nr. 147531 vom 20. Okt. 1901. Verfahren nebst Ofen zur direkten Erzeugung von schmiedbarem Eisen nebst Stahl.

Electric Furnace Comp., New York. Am. Pat. Nr. 730746 vom 9. Juni 1903. Verfahren zur Darst. von Stahl.

Otto, Dresden. D. R. P. Nr. 141567 vom 17. Sept. 1901. Verfahren zur direkten Eisen- und Stahlerzeugung.

Massenez, Engl. Pat. Nr. 26980 (1902). Verfahren zur Herstellung von Stahl aus Chromeisen.

Stassano, Rom. D. R. P. Nr. 144156 vom 11. März 1902. Drehbarer elektrischer Ofen zum Reduzieren von Mineralien u. Raffinieren von Metallen.

Knoth, Birmingham. D. R. P. Nr. 144955 vom 10. Okt. 1902. Verfahren des Herdfrischens unter Mischen des gefrischten Eisens mit Roheisen.

Ferrolegierungen.

Die besonders in der Eisen- und Stahlindustrie immer mehr zur Verwendung gelangenden Ferrolegierungen, wie Ferrosilicium, Ferrotitan, Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferrobor, Ferroaluminium, werden neben dem aluminothermischen Verfahren vorzugsweise im

1) El. World **41.** (7. März 1903) 399.

2) Am. Pat. Nr. 720490 vom 10. Febr. 1903.

elektrischen Ofen gewonnen und können hierzu die meisten Carbidöfen verwendet werden. Wegen Herst. kohlenstofffreier Verbb. sei auf das unter „Allgemeines“ S. 672 Erwähnte verwiesen. Die Siliciumlegierungen sind unter „Silicide“ S. 636 behandelt. Über Cr- und W-Legierungen s. auch unter „Chrom“ und „Wolfram“ S. 734, 735.

Nach dem Bericht von F. Haber[1] werden Ferrolegierungen in Amerika in 2 Anlagen mit 2400 und 800 Kw. von der Wilson Aluminium Co. hergestellt.

Verarbeitet wird auf Ferrochrom wesentlich kubanisches und türkisches Chromeisenerz, neben kanadischem und neukaledonischem Erze. Das kubanische und türkische Erz haben folgende Zus. in Prozz.:

Kuba.

Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	S	P	Fe_2O_3
50	18,57	12,44	13,38	2,16	3,82	0,69	0,2	—

Türkei.

Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	S	P	Fe_2O_3
52,8	10,24	10,48	13,96	2,37	6,05	0,06	—	3,79

Das Erzeugnis ist ein Ferrochrom folgender Zus. in Prozz.:

Cr	Fe	Si	C	P	S
70,96	23,23	0,5	5,21	0,008	0,078

Der Kraftverbrauch beträgt etwa 10,6 E. PS.-Stunden pro Kilogramm Erzeugnis. Der Strom in Kanawha Falls ist Wechselstrom von 110 Volt Spannung. Die Stromstärke von 22000 Amp. verteilt sich auf sieben Öfen, die sämtlich Tiegelöfen, teils von rundem, teils von quadratischem und rechteckigem Querschnitt darstellen. Der größte Ofen mißt außen 3 m nach der Breite und 2 m nach der Länge bei $1\,^1/_2$ m Höhe. Die kleinen sind etwa $1\,^1/_2$ m ins Geviert bei $1\,^1/_4$ m Höhe. Die Öfen sind Eisenkästen, die sehr dick mit Bruch und Resten von Anodenkohlen unter Teerverkittung ausgekleidet sind. In der Ofenauskleidung wird ein Abstichloch ausgespart. Einzelne Öfen sind so geschaltet, daß das Ofenfutter die eine, eine vertikal herabhängende Kohle die andere Elektrode bildet, andere haben zwei parallel bewegliche, von oben in den Tiegel hinabhängende Elektroden, während der Tiegel selbst nicht mit der Stromleitung verbunden ist. Die hängenden Elektroden sind in jedem Fall Stäbe von 1,5 m Länge und 10×10 cm Querschnitt; zwei längs nebeneinander liegende solche Stäbe bilden die einzelne Elektrode. Die eisernen Köpfe, in welche diese Elektroden eingespannt sind, haben

1) Z. Elektroch. 9. 362.

Wasserkühlung. Das Kohlefutter des Ofens wird im Laufe der Zeit total von der Substanz der Schmelze, die im Ofen dauernd erzeugt wird, substituiert, so daß wir schließlich nichts anderes vor uns haben, als einen Ofen, bei dem das geschmolzene Material in einer Hülle desselben festen Stoffes sich befindet. Die Firma stellt neben dem Ferrochrom, das einen auffallend großen Absatz drüben besitzt, noch eine Reihe anderer Produkte dar, die hier angeführt seien.

In erster Linie ist darunter Ferrosilicium zu nennen, von dem eine Durchschnittsprobe folgende Zus. hat:

Si	Fe	Cr	S	Al	Mn	P	C
28,11	69,02	2,27	0,04	—	Spur	Spur	0,54

Es werden 26 1/2 E. PS.-Stunden pro Kilogramm gebundenes Silicium gebraucht. Der Kraftverbrauch pro Kilogramm Ferrosilicium hängt, wie bekannt, von dem Gehalt an Silicium im Endprodukt ab und steigt mit ihm. Für 25—30proz. Material sind 26 1/2 E. PS.-Stunden ungemein viel[1]. Der Grund liegt darin, daß nicht Eisendrehspäne, wie in Frankreich, sondern Eisenerz dem Ofen zugeführt wird. Es entsteht dadurch zunächst Oxydulsilikat, das viel Kraft zur weiteren Reduktion braucht. Das Erz hat folgende Zus.:

Fe	P	SiO_2	MgO	CaO	S
62,34	0,4	7,93	0,09	0,72	Spur

Dazu wird Flußsand und Koks gegeben, die beide dort sehr billig zur Hand sind, während es an billigen Bezugsquellen für Eisenspäne fehlt. Die Folge ist, daß die Konkurrenz des Carborundum, das mit 62 % Si in Sekundaqualität drüben einen großen Markt als Stahlzusatz hat und das Ferrosilicium ersetzt, erdrückend ist. Der Chromgehalt des Produktes, der angeführt wurde, ist eine Betriebszufälligkeit, die aus der Herst. des Ferrochroms in demselben Ofen sich herleitet.

Gelegentlich werden auch hergestellt:

	W	Fe	Si	Cr
Wolfram-Eisen:	60,92	28,38	0,566	2,36,

	Ti	Si	Fe	C
Titancarbid:	79,16	0,7	0,5	Rest zu 100 %,

	Ti	Fe	C	Si	S	P	Cr
Ferrotitan:	31,76	52	8,5	5,32	0,65	0,08	2,01,

	Cr	Ti	P	C	Fe
Chromtitan:	49,92	7,15	0,05	wenig	Rest zu 100 %,

1) Man vgl. auch Jahrb. 8. 471 und 472.

		Fe	Al	Si	Cr	C	Mn	P	S
Ferro-Aluminium:	1.	71,50	14,41	3,44	3,19	7	Spur	0,11	0,071
	2.	72,27	12,36	3,57	4,21		unbestimmt,		

	Si	Al	Mn	Fe	Cr	C
S. A. M.-Metall:	8,77	5,16	15,08	64,2	3,77	etwa 3 %,

	P	Cr	Si	Fe	Ca	S	C
Phosphoreisen:	22,11	1,57	0,124	74,24	0,70	0,006	1,20.

Über die Titanverbb. ist zu sagen, daß deren Einführung in die Stahlindustrie ein Gegenstand beständiger Bemühung ist; daß die Stahlindustrie sie aber bereits erheblich aufnähme, läßt sich nicht behaupten. Das Ferro-Aluminium gibt zu der Bemerkung Anlaß, daß seine Darst. in Lichtbogenöfen ganz ebenso wie die von der Cowles Electric Smelting and Aluminium Co. betriebene Herst. im Widerstandsofen nach übereinstimmender Angabe beider Fabriken gegenüber der elektrolytischen Erzeugung des Aluminiums auf dem Absatzfeld der Stahlindustrie nicht konkurrieren kann, trotzdem der Lichtbogen- und Widerstandsofen den rohen Beauxit und die Elektrolyse die reine Tonerde als Ausgangsmaterial verwendet. Bei dem oben genannten Ferro-Aluminium kommen auf das Kilogramm gebundenen Aluminiums im Endprodukt rund 60 E. PS-Stunden.

Die Darst. des Mangankupfers geschieht seitens der Cowles Electric Smelting and Aluminium Co. in Lockport, unweit Niagara Falls, in dem Etablissement, welches die Brüder Cowles vor vielen Jahren errichtet haben. Es steht dort eine Wasserkraft von 1200 PS. zur Verfügung, und es wird Gleichstrom von 75—100 Volt benutzt. Die Öfen sind von der altbekannten Cowlesschen Konstruktion. Zwei verschiebbare, runde Kohlestäbe von 20 cm Querschnittsdurchmesser werden zunächst unter Erzeugung von Kurzschluß zusammengestoßen und in dem Maße, wie die Beschickung schmilzt, auseinander gezogen, so daß diese sich als Wid. in den Stromkreis schaltet. Zwei Öfen liegen nebeneinander in einer Mauerung und nehmen 400 E. PS auf.

Es wird nicht abgestochen, sondern das Rk-Produkt nach beendeter Operation von Hand dem Ofen entnommen. Als Hauptprodukt erzeugt die Firma neben Silicokupfer mit 10 % Si Mangankupfer (30 % Mn und 70 % Cu), das als Zusatz bei der Kupfergießerei dient. Auch eine kleine Erzeugung von Aluminiumkupfer und Aluminiumbronze, bei der Aluminiumabfälle als Rohmaterial dienen, findet statt.

Die Ajax Metall Co. in Philadelphia stellt nach Angabe von F. Haber im Franklininstitut Stücke Ferromolybdän mit 80 % Mo,

Ferronickel, Ferrochrom und Ferrowolfram aus, welche dem Vernehmen nach nach dem Am. Pat. von Green u. Wahl[1] durch Reduktion der Oxyde mit FeSi noch jetzt in kleinem Umfange erzeugt werden.

Ferrosilicium wurde nach G. Kroupa[2] in Meran aus 1000 Teilen Eisenhammerschlag, 410 Teilen Quarz und 398 Teilen Koks in einem Gehalt von 21,5 % Si bei einem Energieaufwand von 5 Kw.-Stunden pro Kilogramm erzeugt. Aus 1680 kg Martinschlacke und 600 kg Koks wurde ein 23,8proz. Produkt mit 5,38 Kw.-Stunden pro 1 kg erzeugt.

Nach A. Keller[3] erfordern 1000 kg 30proz. Ferrosiliciums 3500 Kw.-Stunden. Cuprosilicium wird in analoger Weise wie Ferrosilicium im elektrischen Ofen gewonnen und soll als desoxydierendes Mittel an Stelle von Phosphorkupfer mit Erfolg verwendet werden. In Amerika wird es, wie schon erwähnt, von der Cowles Co. in Lockport in den bekannten Öfen mit 2 gleitenden Kohlenelektroden hergestellt.

Auguste J. Rossi[4] stellt Ferrolegierungen im elektrischen Ofen nach dem aluminothermischen Verfahren dar, um die Metalllegierungen kohlenstofffrei zu erhalten. Weil Al-Pulver doppelt so teuer ist wie Al-Barren, so schmilzt er diese im elektrischen Ofen und schüttet dann die zu reduzierenden Erze bezw. Oxyde auf das geschmolzene Metall; der elektrische Strom wird bei der Hauptreaktion ausgeschaltet und gegen Ende der Rk. wieder eingeschaltet. Ferrotitan erzeugt Rossi in der beschriebenen Weise, wobei er Rutil, wie er z. B. in Virginia vorkommt, direkt verwendet. Oder er erzeugt zunächst „künstlichen Rutil“ durch Reduktion titansäurehaltiger Eisenerze, z. B. 15 % TiO_2 und 80 % Fe_2O_3 oder 40 % TiO_2 und 55 % Fe_2O_3, mit so viel Kohle, als zur Reduktion der Eisenoxyde genügt; beim Niederschmelzen erhält man ein vorzügliches Roheisen und eine titansäurehaltige Schlacke mit 75 bezw. 88 % TiO_2 und 1—2 % FeO, die dann nach der ersten Reduktionsmethode im Al-Bade weiter verarbeitet wird. Durch vorgängigen Zusatz von Metalloxyden oder besser der Metalle selbst lassen sich dann leicht alle gewünschten Metalltitanlegierungen herstellen: Ferrotitan, Ferrochromtitan, Ferrowolframtitan, Ferronickeltitan, Nickeltitan, Chromtitan usw. Zur Verwendung empfiehlt Rossi nur 20—25proz

1) Nr. 490961 vom 31. Jan. 1893.

2) Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51. 285.

3) Eng. Min. J. 76. 280 (1903). Vortrag vor Iron and Steel Inst. Electroch. Ind. 1. 420.

4) Electroch. Ind. 1. 523. Nov. 1903.

Legierungen, da an Ti höher proz. zu leicht sind und vor allem zu hohen Schmelzpunkt haben. Die große Verwandtschaft des Ti zu O und N erklärt die große Dichte, Homogenität, die Abwesenheit von Poren bei Metallen, die mit Ti versetzt wurden.

In analoger Weise gewinnt Rossi Ferrowolfram. Wolframkonzentrate mit 69,68% WoO_3 und 20,25% Fe_2O_3 ergaben in 30′ mit 11 PS. 650 lbs eines Ferrowolfram mit 76% W, frei von C und Al. Als Ofen dient ein mit Kohle und zum Teil mit feuerfesten Ziegeln ausgefütterter Eisenkasten, in welchen eine bewegliche Kohlenelektrode eintaucht.

G. Gin[1] gewinnt Ferromangan neben Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien durch Schmelzen der Manganeisenerze im geschlossenen elektrischen Ofen mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden bezw. mit den betreffenden Sulfaten bei Kohlezusatz:

$$3MnO_2+Fe_2O_3+5BaSO_4+9C=3MnO\cdot BaO+2Fe_3O_4BaO+5SO_2+9CO.$$

$$3MnOBaO+2Fe_3O_4BaO+14C = Mn_3C+2Fe_3C+5BaO+11Co.$$

Durch Behandlung mit kochendem Wasser und Kristallisation wird aus der Schmelze BaO gewonnen.

Zur Gewinnung von Phosphoreisen erhitzt G. Gin[2], Kalkphosphat, Eisen und Kohle im geschlossenen elektrischen Ofen. Zur Verschlackung des Kalkes sind Kieselsäure und Silikate geeignet.

Zur Herstellung einer Ferrophosphormanganlegierung wollen J. Stevenson jun. u. Fr. Marquard[3], Sharon, V.St., hochphosphorhaltige Mn-Erze im Hochofen, Flammofen oder im elektrischen Ofen mit C, Apatit und einem Flußmittel schmelzen. Die Legierung bestehe dann aus etwa 68% Mn, 25% P, 5% C und 2% Verunreinigungen, bei Verwendung eisenhaltiger Erze oder bei Eisenzusatz erhält man die entsprechenden Ferroprodukte.

Diese Legierung empfehlen dieselben Erfinder[4] als Zusatz zu Martinstahl für Feinblecherzeugung. Man erhalte weniger Ausschuß das P-reichere Material lasse sich bei niederer Temperatur walzen, die Bleche zeigen härtere Oberfläche, stärkeren Glanz, lassen sich für Verzinnung besser beizen und brauchen 8—10% weniger Sn bei der Weißblechherstellung.[5]

Die Herstellung von Ferronickel aus tot gerösteten Sudburyerzen erscheint E. A. Sjöstedt[6] im Hochofen ökonomischer als im elektrischen Ofen.

1) D. R. P. Nr. 147311 vom 8. März 1902.
2) Franz. Pat. Nr. 320258 vom 7. April 1902. 3) Am. Pat. Nr. 714618.
4) Am. Pat. Nr. 724141; D. R. P. Nr. 146205 vom 25. Okt. 1902.
5) Stahl und Eisen 23. 909. 6) Eng. Min. J. 103. 75. 632.

Fe, Mn oder Ferromangan stellt Alb. Simon[1], Bordeaux, durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumfluorid dar, in welchem die betreffenden Metalloxyde außer leicht schmelzbaren Fluoriden gelöst sind.

In einer analogen Weise will G. Gin[2] Vanadium und speziell Ferrovanadium gewinnen, wobei er jedoch das Vanadiumtrioxyd als Anode verwendet.

A. J. Rossi beschreibt in Iron Age[3] u. a. die Verwendungen der versch. Ferrolegierungen: Zusätze von Ferrochrom, Ferrowolfram und Ferromolybdän geben dem Stahl besondere Härteeigenschaften und werden z. Z. für Herst. von Schnelldrehstählen angewendet. Mo-Zusatz hält die Härte des Stahles auch bei hoher Temp.; die sich beim Abdrehen dicker Späne entwickelnde hohe Materialtemperatur beeinflußt also die Härte der Schneide nicht. W-Zusatz ermöglicht eine Verarbeitung des harten und bei höherer Temp. ebenfalls hartbleibenden W-Stahles: der rotwarm geschmiedete, langsam gekühlte W-Stahl zeigt eine außerordentliche Härte, rotwarm in kaltem Wasser gekühlt wird er im Gegensatz zum gewöhnlichen Kohlenstoffstahle weich. Ein Zusatz von Ferrovanadium zum Stahle gibt ihm ähnliche Eigenschaften wie der Zusatz von Ni und Ti. 0,5 % V im Stahl soll seine Elastizitätsgrenze außerordentlich erhöhen. Ferrosilium mit 25—50 % Si werde bei der Stahlgußherst. verwendet, um porenfreien Guß zu erzielen. Ferromangan mit 13—14 % Mn ist praktisch unmagnetisch, Mn-Zusatz erhöht die Druckfestigkeit des Stahles, 14 % Mn gebe die höchste Wirkung. Räder, Schmiedestücke, Teile zu Zerkleinerungsmaschinen werden aus Mn-stahl hergestellt. Ferronickel wird für Panzerplatten, Kesselbleche verwendet, mit 3—5 % Ni im Stahle, in neuerer Zeit auch für Eisenbahnschinen verwendet. Hohe Elastizitätsgrenze und Festigkeit sowie Zähigkeit sind die Wirkungen des Ni-Zusatzes, der meist direkt in Form metallischen Nickels vorgenommen wird. Die Eigenschaften des Ferrotitans sind oben behandelt[4]. Stahl mit 0,10 % Ti zeigte dieselbe Elastizitätsgrenze und Kontraktion wie Nickelstahl, 0,1—0,2 % Ti in Gußware erhöht Dehnung und Festigkeit, letztere bis zu 30 %; für Waggonräderfabrikation ein sehr wichtiges Moment Die Anwendung von Siliciumcarbid soll gegenüber Ferrosilicium (aber nur gegenüber niedrig prozentigem FeSi) einige Vorteile haben[5]:

1) Jahrb. 8. 550. 2) S. 736.
3) 12. Dez. 1903; Electroch. Ind. **1**. 583.
4) S. auch Stahl und Eisen, Juni 1901. **21**. 11.
5) Eng. Min. J. 28. März 1904.

hoher Si-Gehalt (62 %), daher direkte Verwendung in der Gießpfanne möglich, kein S- und P-Gehalt. Beim sauren Herdprozesse werde Siliciumcarbid gerne verwendet, um durch Überstreuen und Erhitzen Ansätze der Herdsohle flüssig zu machen und sie dadurch zu reinigen.

Patente.

Rossi, New York. Am. Pat. Nr. 713802. Verfahren zum Verbinden von Titan mit Eisen. Gemeinsame Reduktion von Eisenoxyd und Titansäure mit Kohle zu 2—5 % Ferrotitan bei Tempp. nicht unter 2000°.

Derselbe. Am. Pat. Nr. 721467 vom 24. Febr. 1903. Legierung von Fe mit 2—5 % Ti. Diese schmilzt bei der Schmelztemp. von Stahl oder Eisen.

C. A. Keller. Franz. Pat. Nr. 334504 vom 8. Aug. 1903. Verfahren zur Herst. einer dreif. Legierung aus Fe, Si, Mn.

J. Parfit. Franz. Pat. Nr. 334959 vom 1. Sept. 1903. Metallverbindungen mit entkohltem Eisen.

Wise. Engl. Pat. Nr. 23840 1901. Behandlung titanhaltiger Eisenerze.

G. Gin. Franz. Pat. Nr. 326438 vom 18. Nov. 1902. Elektrometallurg. Behandlung von Mangansilikaterzen.

N. V. Hybinet, Bayonne (Internat. Nickel Comp.). Am. Pat. Nr. 736400. Darst. von Nickeleisenlegierungen direkt aus Erzen.

Chrom.

Zur Herst. von kohlefreiem Chrom kann das aluminothermische Verfahren dienen, so war auf diese Weise erzeugtes 98—99 proz. Cr in Düsseldorf ausgestellt[1]. Auch im elektrischen Ofen läßt sich Chrom und besonders Ferrochrom gewinnen (s. Artikel Ferrolegierungen S. 727). Eine Verbindung der zwei genannten Methoden bildet der Vorschlag von A. J. Rossi[2], im elektrischen Ofen Al zu schmelzen und die Oxyde behufs Reduktion einzuführen. Von den für Chromerzeugung geeigneten Öfen sind besonders der Heroultsche Stahlofen[3], der die Schlacke über dem Metallbade als Erhitzungswid. benützt, zu nennen. H. N. Potter[4] schlägt ein rotierendes Kohlerohr, das elektrisch erhitzt wird, vor. Für Herst. von kohlefreiem Metall ist das Verfahren der E.-A. vorm. Schuckert[5], die Metalle durch eine hocherhitzte Oxydschicht zu führen, zu erwähnen. Nach Fievet u. Germot[6] wird ein gut gemischtes Gemenge von 1 Teil Chromit, 2 Teil C, 1 Teil SiO_2 im elektrischen Ofen geschmolzen, wobei die oben schwimmende Schlacke leicht vom Chrom zu trennen sei:

$$Cr_2O_3FeO + SiO_2 + 2C = 2Cr + FeSiO_3 + CO_2 + O.$$

H. Becker[7] hatte die Gewinnung von Cr durch Erhitzung von Natriumchromat mit Kohle vorgeschlagen, wobei Na abdestillieren soll.

1) H. Danneel, Elektrochemie auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902. Z. Elektroch. 9. 120. 2) S. Seite 731.
3) S. Seite 723. 4) El. Rev. 1903. 17. 5) S. „Allgemeines“.
6) Franz. Pat. Nr. 314198. 7) Franz. Pat. Nr. 288274 vom 27. April 1899.

Kohlefreies Chrom oder Ferrochrom dient einer Reihe von Stahlwerken als unentbehrliches Legierungsmittel, besonders zur Herst. von naturhartem Werkzeugstahl, die neben 4—7% CrW enthalten (Schnelldrehstahl). Für Eisenbahnschienen ist in Amerika eine Legierung mit 50% Cr + 70% Ti verwendet worden, so daß der Cr-Gehalt in der Schiene zwischen 3/4 und 1% schwankt.

Die Verarbeitung von Chromeisenstein auf Chromverbindungen behandeln mehrere Patente der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron[1]. Chromsilicide beschreiben Lebeau u. J. Figueras[2]. Der Schmelzpunkt des Cr liegt nach E. A. Lewis[3] bei 1515°. Germot[4] schlägt Ferrochrom für Auskleidungen, Röhren und Tiegel für metallurgische Behandlung von Schwefelerzen vor.

Wolfram.

Für Darstellung von W und Ferrowolfram gelten im allgemeinen auch die unter „Chrom“ und „Ferrolegierungen“ erwähnten Gesichtspunkte. Die Darstellung im elektrischen Ofen soll wegen großer Affinität zu Kohle besondere Schwierigkeiten bieten[5]. Über ein Wolfram-Chromcarbid $W_2Cr \cdot 3C_3C_2$ berichtet Moissan[6], über W-Bronzen Ew. Engels[7]. W. Wolframstahl enthält[8] 2—5%. Rohmaterial für W-Herst. bilden Scheelit, wolframsaurer Kalk und W-haltige Schlacken von Sn-Erzen. W wie manganfreies Ferrowolfram wird zur Herst. von Schnelldrehstählen verwendet. Der Taylor u. White-Stahl enthalte 4% Cr, 12% W, Böhler Stahl bis 28% legierte Bestandteile. W kann durch kein anderes Metall, also auch nicht durch Cr vorteilhaft ersetzt werden; Cr-Stahl läßt sich härten; W-Stahl behält seine Naturhärte bei, auch bei höheren Tempp.; rotwarm geschmiedet und langsam abgekühlt ist er außerordentlich hart, rotwarm rasch in Wasser gekühlt verliert er diese Härte.

Wolframsäurehydret kann nach den Patenten von Clotten[9], Frankfurt a. M., oder der Elektrochemischen Fabrik Kempen[10] dargestellt werden. Nach dem Verfahren der letzteren Firma werden W-haltige Erze, Schlacken oder Asche mit Bisulfat erhitzt und aus dem hierdurch erhaltenen Natriumwolframat wird nach erfolgter Reinigung durch Zusatz von HCl Wolframsäurehydrat gewonnen.

---

1) S. Seite 614. 2) S. Seite 639. 3) Chem. News **86**. 13.
4) Franz. Pat. Nr. 324679 vom 23. Sept. 1902.
5) El. Rev. London 1903. **52**. 431 u. 376. 6) C. r., 3. August 1903.
7) Z. anorgan. Chem. **37**. vom 27. Okt. 1903.
8) Berg- u. Hütt. 24. Juli 1903.
9) D. R. P. Nr. 141811 vom 25. Juni 1902.
10) D. R. P. Nr. 149556 vom 23. Juni 1902.

Vanadium.

G. Gin[1] berichtet über sein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadium und seinen Legierungen. Die Grundlage des Verfahrens liegt in der großen Leitf. des Vanadiumtrioxyds und in der Leichtigkeit, mit der man Vanadiumtrifluorid erhält, wenn man Fluor auf das Trioxyd in Ggw. von Kohle einwirken läßt; um zu zeigen, wie man diese charakteristischen Eigentümlichkeiten verwerten kann, elektrolysiert man Eisenfluorid, welches in geschmolzenem Calciumfluorid gelöst ist, und benutzt dabei als Anode eine innige Mischung von Vanadiumtrioxyd und Kohle, während die Kathode aus einem Bad von metallischem Eisen besteht. Das Eisenfluorid wird durch den Strom zersetzt, das Fluor entw. sich an der Anode und greift das Vanadiumtrioxyd an, welches seinen Sauerstoff dem Kohlenstoff überläßt und Vanadiumtriofluorid bildet nach der Formel

$$6F + V_2O_3 + 3C = 2VF_3 + 3CO.$$

Das so gebildete Vanadiumfluorid löst sich in dem Calciumfluorid auf und wird seinerseits elektrolysiert nach der Formel

$$VF_3 \rightarrow V + 3F.$$

Das Vanadium, welches sich ausscheidet, vereinigt sich mit dem metallischen Eisen an der Kathode, während sich an der Anode wieder neues Vanadiumfluorid bildet, das dann ebenso weiter elektrolysiert wird, wie das Eisenfluorid, während dieses eigentlich nur dazu dient, den Vorgang in Gang zu setzen und Fluor zu liefern, welches als Träger für das Vanadium von der Anode zur Kathode dient.

Der spez. Wid. der Elektroden, die aus Vanadiumoxyd und Kohle durch Pressen und Glühen erhalten wurden, ist im Laboratoire Central d'Electricité in Paris mit Hilfe der Herren Chaumat, Delon und Petitalot gemessen worden. Man fand 13700 Mikrohm pro Zentimeter bei 15 ° C.

Die Anode des Ofens ist durch ein Bündel dieser Elektroden gebildet. Die Kathode wird durch einen Stahlblock gebildet. Besondere Vorrichtungen sind zu treffen wegen der hohen Temp., bei welcher Vanadium und seine Legierungen, wenn diese es in großen Mengen enthalten, schmilzt.

Für Legierungen von mehr als 25 % Vanadium muß der Durchmesser der Kathode erheblich größer sein, als die aktive Oberfläche der Anode. Man erhält eine gute Ausbeute und ein gut fließendes Bad mit einer mittleren Dichte von 2 Amp./qcm Anodenquerschnitt

1) Z. Elektroch. 9. 831.

und 6 Amp./qcm Kathodenquerschnitt, wobei die Spannung zwischen 11 und 12 Volt bleibt.

Das Eisenfluorid, welches in das Bad eingeführt wird, dient nur zur Einleitung der Elektrolyse. Da man aber eine gewisse Menge Fluor verliert, welches sich mit der Kohle zu gasförmigem Kohlentetrafluorid umwandelt, muß man, um diesen Verlust des Bades zu ersetzen, von Zeit zu Zeit etwas Eisenfluorid hinzusetzen. Das Eisen, welches das Bad bildet, wird als Metall zugegeben, und zwar in kleinen Portionen, jedesmal wenn das Ferrovanadium abgestochen ist.

Wenn man kein Eisen in das Bad einführt, so kann man zwar ein etwas reineres Vanadium erhalten, welches aber sehr schwer fließt, und welches man also aus dem Ofen in festem Zustande herausnehmen muß.

Es scheint, daß das Verfahren sich unter gleichen Bedingungen für die industrielle Darst. von Vanadiumlegierungen auch mit anderen Metallen wird verwenden lassen, wie z. B. Kupfer, Aluminium, Mangan usw. Man braucht nur das kathodische Eisenbad durch ein Bad von demjenigen Metall zu ersetzen, dessen Legierung man haben will.

Titan.

W. Borchers und W. Huppertz[1] stellen Titan aus seinen Sauerstoffverbb. elektrolytisch in Appp. dar, wie sie von Borchers und Stockem[2] für die Gewinnung von Ca und Sr angegeben wurden. Das zu reduzierende Titanoxyd wird während der Elektrolyse in die Schmelze so eingetragen, daß es möglichst unmittelbar mit der Kathode in Berührung kommt oder schon beim Zusammenstellen der Appp. in die Umgebung der Kathode eingestampft. Die Elektrolyse wird so lange fortgesetzt, bis man nach der aufgewendeten Strommenge annehmen kann, daß alles eingetragene Titanoxyd durch das mutmaßlich primär elektrolytisch abgeschiedene Erdalkalimetall zu Titan reduziert worden ist, und bis die Menge des aus dem eingetragenen Oxyde reduzierten Titans so groß geworden ist, daß mit Rücksicht auf Verhinderung von Stromverlusten durch Wiederauflsg. etwa mit der Anode in Berührung kommenden Titans eine Unterbrechung des Betriebes geboten erscheint. Nach Beendigung dieser Arbeit liegt eine Schmelze vor, bestehend aus noch unzersetztem Erdalkalihalogensalz, Erdalkalioxyd, Titan, geringen Mengen von Erdalkalimetall und bei unrichtig geführter Elektrolyse auch noch

---

1) D. R. P. Nr. 150557 vom 18. Juni 1903; Elektroch. Tech. **1904**. 75.

2) Jahrb. **9**. 512.

unzersetztem Oxyde. Das Titan ist in der Schmelze in Pulverform verteilt, und zwar der Hauptmenge nach in den unteren Schichten der Schmelze. Die Schmelze läßt sich nach vollständigem Erkalten leicht durch Auseinandernehmen des App. ausbringen. Sie wird gröblich zerkleinert, der Laugerei mit Wasser unterworfen, wodurch in Wasser lsl. Erdalkalihalogensalze ausgezogen werden, dann mit verd. HCl behandelt, wodurch das während der Elektrolyse und durch Umsetzung mit dem Titanoxyde entstandene Erdalkalioxyd in Lsg. gebracht wird, so daß schließlich nur noch ein Schlamm von Titan bleibt, der bei nicht hinreichend lange geführter Elektrolyse noch mit Titanoxyden verunreinigt ist. Die durch Auslaugen der elektrolysierten Schmelze mit Wasser und mit verd. Säuren erhaltenen Lsgg. von Erdalkalihalogensalzen liefern beim Verdampfen des Lsgmittels und weiterer vollständiger Entwässerung zur Elektrolyse wieder geeignete Salzgemische, so daß der ursprünglich aufgewendete Elektrolyt stets wiedergewonnen wird.

Cer, Lanthan, Tantal.

Die Untersuchungen von W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiß[1] über die elektrolytische Gewinnung von Cer und Neodym durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride setzten W. Muthmann und W. Kraft[2] fort und dehnten sie auf die Herst. von Lanthan aus. Lanthan wurde in analoger Weise wie Neodym durch Elektrolyse von Lanthanchlorid im Schmelzflusse unter Zusatz von Baryumchlorid (z. B. 300 g Baryumchlorid auf 1 kg Lanthanchlorid) hergestellt.

Die Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen bewirkt Siemens u. Halske A.-G.[3] dadurch, daß das Schmelzen im eigenen Lichtbogen erfolgt, wobei sich in der Nähe des Lichtbogens eine große Metallfläche befindet zur Verminderung der Verdampfung des im Lichtbogen geschmolzenen Metalles. Diese große Metallfläche kann selbst die eine Elektrode sein, während die andere Elektrode ein Stäbchen aus dem zu schmelzenden Material bildet. Am besten erwies sich die Verwendung dieser Schmelzelektrode als positive Elektrode im Gleichstromlichtbogen.

---

1) S. Jahrb. 9. 521 (1902); Z. Elektroch. 8. 413 (1902).

2) Lieb. Ann. 325. 261—281.

3) D. R. P. Nr. 152848 vom 20. Jan. 1903; Nr. 152870 vom 13. März 1903; Nr. 153826 vom 29. März 1903.

Nach Droßbach[1], Freiberg i. S., wird zur Trennung des Cer von seinen Begleitern eine Chloridlsg. mit einer Karbonatlsg. der betr. Metalle gemischt und durch Zusatz eines Oxydationsmittels wird Cer als Superoxyd abgeschieden.

Thorium, Zirkonium.

Zur Darstellung von Thoriummetall lassen Siemens u. Halske A.-G. Natriumdämpfe auf flüchtige organische Thoriumverbb. einwirken[2], oder sie erhitzen Thoriumstickstoff oder eine geeignete ähnliche Verb., wobei das Metall zurückbleibt[3]. Analog werden die Elemente der Itteritgruppe hergestellt[4].

E. Wedekind[5] verwandelt Zirkon durch Erhitzen mit Kalk und Kohle im elektrischen Ofen in Carbid, das dann auf andere Zirkonverbb. verarbeitet wird. Zr lasse sich durch Elektrolyse von geschmolzenem Zirkonfluoridfluorkalium gewinnen, doch sei es nur schwer von den Zers-produkten des Doppelsalzes zu befreien[6].

Antimon.

Über das im letzen Jahrgange dieses Jahrbuches erwähnte Verfahren von Izart u. Thomas[7] sind weitere Veröffentlichungen erschienen[8]. 1 Kw.-Std. soll 0,555 kg Sb, in einer neuesten Anlage in den Pyrenäen sogar 0,621 kg liefern (bei $2\frac{1}{2}$ Volt wäre dies theoretische Ausbeute). Die Richtigkeit der Izartschen Kostenberechnungen wird angezweifelt[9], da Na_2S billiger sei als NaOH und nicht wertvoller.

Patente.

Plews, London. Am. Pat. Nr. 704367. D.R.P. Nr. 140522 vom 12. Febr. 1902. Verfahren zur Darst. von weißem Antimonoxyd durch Behandlung des Erzes abwechselnd mit oxydierend und reduzierend wirkenden Flammgasen; der Rauch wird mit Wasserdampf behandelt und kondensiert.

Th. C. Anderson Chelsea, N.-J., Am. Pat. Nr. 714040. Gewinnung von Antimon durch kontinuierliches Eintragen von trockenem, heißem Antimonsulfiderz in geschmolzenes Eisensulfid, nach erfolgter Mischung wird Fe eingetragen, wodurch aller S an Fe gebunden und Sb frei wird, das abgestochen werden kann.

Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerkes, Ems. D. R. P. Nr. 142932 vom 1. Juni 1900. Verfahren zur Abröstung von Schwefel-Arsen und Antimonmetallen.

Basse, Franz. Pat. Nr. 319534 vom 30. Okt. 1902. Verfahren zur metallurgischen Behandlung des Antimons.

---

1) D. R. P. Nr. 143106 vom 7. März 1902.
2) D. R. P. Nr. 133959 vom 31. Juli 1900.
3) D. R. P. Nr. 133958 vom 31. Juli 1900.
4) D. R. P. Nr. 135058 Zus. zu Nr. 133958.
5) Z. anorgan. Chem. 33. 81. 6) Z. Elektroch. 9. 930. 7) Jahrb. 9. 548.
8) Electrochimie vom 9. Febr. 1903, Izart.
9) Ind. électroch. 7. 11—12.

Quecksilber.

H. Becker[1] will ein Gemisch von Kalk und Zinnober im elektrischen Ofen erhitzen und das Hg in gekühlten Vorlagen auffangen. Der Cermak-Spirek-Ofen setzt täglich 30—60 t durch, es lassen sich noch 20 proz. Erze verarbeiten, wenn die Gestehungskosten des Erzes 13,6 Mk. nicht übersteigen.

Platin.

H. Danneel[2] weist in seinem Berichte über die Düsseldorfer Ausstellung darauf hin, daß platinhaltige Legierungen sich leicht von Au und Ag elektrolytisch scheiden lassen. In der Norddeutschen Affinerie in Hamburg geht das Pt bei der elektrolytischen Goldraffination nach dem Verfahren von Wohlwill mit dem Gold in Lsg. und kann als Pt-Salmiak gefällt werden, während die übrigen Pt-Metalle, besonders Ir, als Anodenschlamm platinfrei zurückbleiben.

Zinn.

Über eine elektrolytische Gewinnung von Sn aus seinen Erzen ist nichts bekannt geworden. Die elektrolytische Verarbeitung einer durch Behandlung der Zinnschlacken[3] erhaltenen Sulfatlsg. ist wieder eingestellt worden[4]. Dagegen scheint für die Entzinnung von Weißblechabfällen die Elektrolyse in stark alkalischer Stannatlsg. die ausschließliche Methode der Verarbeitung geblieben zu sein. Sie liefert 1—1½% der Weltproduktion an Zinn. Schwierigkeiten in dieser Ind. liegen weniger im Verfahren, als im geregelten Bezug der Weißblechabfälle und einer vorteilhaften Verwertung der entzinnten Abfälle. Von den genannten Gesichtspunkten aus betrachtet, ist somit eine Bedeutung der meisten der nachstehend genannten Vorschläge zur Zinnelektrolyse nicht zu erkennen.

In Deutschland werden 30 000—35 000 t Abfälle mit 2—2½% Sn jährlich in 3 Fabriken verarbeitet[5], welche das Rohmaterial aus Deutschland, England, Frankreich und der Schweiz beziehen. 3 Fabriken befinden sich in den Vereinigten Staaten, 1 in England und 2 kleinere in Österreich. Über letztere berichtet H. Paweck[6]. Als Elektrolyt diene 10—20proz. Natronlauge, die Badtemp. betrage 60—70°. Als Anoden dienen Eisenkörbe, als Kathoden Eisenbleche. Die Spannung

1) Ind. électroch. 7. 57. 2) Z. Elektroch. 9. 142. 3) Jahrb. 9. 543.

4) B. Neumann, „Die Metalle“ S. 248.

5) Nach C. Schnabel, Chem. Z. 28. 335: Goldschmidt, Essen, Elektroch. Fabrik Kempen; H. W. v. d. Linde, Krefeld.

6) Z. österr. Ingen. u. Architekt.-Verein 55. vom 23. Jan. 1903. Die österr. Fabriken sind: Elektron in Pfaffstätten und N. Scheffel, Floridsdorf.

betrage anfangs 1 Volt, gegen Ende 1,5—2 Volt. Der Zinnschwamm werde gewaschen, gepreßt, geschmolzen und von dem ca. 1,5% betragenden Blei durch Raffination befreit. Eine Maschine von 8 Volt × 800 Amp. entzinnt 10—12,5 t Weißblech pro Woche.

Das Verfahren scheint also dasselbe wie das von Mennicke[1] ausführlich beschriebene zu sein.

Trotzdem sich der alkalische Stannatelektrolyt gut bewährt hat, werden Elektrolyte mit Chloriden, Sulfaten usw. vorgeschlagen, die wegen des anodischen Eisenangriffes nur Nachteile bringen.

J. Matthews und W. Davis[2] verwenden als Anoden Behälter, in welchen die Abfälle durch ein Rührwerk bewegt werden, als Elektrolyt eine Lsg. von Zinnchlorid und kaustischem Kali bei einer Temp. in der Nähe des Siedepunktes.

E. Quintaine[3] entzinnt Abfälle mit Zinnchlorid, Zinnnitrat und Salmiak, Kathode aus Blei, Klemmspannung 1,7 Volt bei 20 bis 25 Amp. pro qm.

Luis[4], London verwendet die Abfälle mit Kohle als Elektroden in einem galvanischen Element mit NaCl-Lsg. als Elektrolyt. Der gewonnene Strom soll in einem anderen Bade einen anderen Teil der Abfälle vollkommen entzinnen.

B. A. Bergmann[5], Nyfors, will das Sn in einem Bade mit CuO-Elektroden lösen und mit der dadurch erhaltenen, in Akkk. aufzustapelnden Strommenge das Sn in einer zweiten Zelle ausfällen.

R. H. Gould[6], London, will die Hauptmenge des Sn in einem Bade mit Salzlsg. und den Rest des Sn in einem Bade mit kaust. Soda als Elektrolyt ausfällen. (Mit Rücksicht auf die Manipulationen, das Waschen zur Verhütung von Vermischungen des kaust. Elektrolyten wohl kein Vorteil zu ersehen.)

C. Mennicke[7] macht den Vorschlag, als Elektrolyt Zinnchlorid zu verwenden, mit Ammoniumchlorid als Zusatz; außerdem werden organische Säuren wie Milchsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure usw. zugesetzt. Zinnchlorid gehe durch anodische Lsg. von Sn in Zinnchlorür über, „bilde sich durch kathodische Absch. immer wieder zurück“. Die organischen Säuren binden das Ammoniak und geben

1) Z. Elektroch. 8. 315. 358. 381 (1902).

2) Am. Pat. Nr. 715281 vom 29. März 1901.

3) Am. Pat. Nr. 699012 vom 29. April 1902.

4) D.R.P. Nr. 142433 vom 1. März 1900; R. H. Gould, El. World a. Eng. 41. 198 (1903).

5) Am. Pat. Nr. 736924 vom 25. August 1903.

6) Am. Pat. Nr: 718927 vom 20. Januar 1903.

7) D.R.P. Nr. 152989 vom 19. Juni 1902.

durch ihre Zers. Kohlensäure, die Blei ausfällt, ebenso wie die entstehende Essigsäure, und dadurch den Elektrolyten reinigt.

Die Extraktion von Sn aus Erzen will Mennicke durch Einführen der nassen, zerkleinerten Erze in geschmolzenes $NaHSO_4$ bewerkstelligen. Nach Auslaugung bleibt oxydiertes Sn mit $PbSO_4 + Fe_3O_4$, von welchen das Zinnerz durch nasse Aufbereitung getrennt werden kann, um es auf reines Sn zu verschmelzen.

Das Auslaugen gemahlener Zinnschlacken soll nach Elektrochem. Fabrik Kempen[1] zweckmäßig mit einem Gemisch von 1 Teil HCl und 2 Teilen H_2SO_4 geschehen.

Patente.

M. Laernos und J. Dunn. Am. Pat. Nr. 734894 vom 25. Nov. 1902. Korb zum Aufnehmen der Weißblechabfälle.

L. Wirtz. Engl. Pat. Nr. 20406. 1902. Wiedergewinnung von Sn und Zn aus Abfallmetall. Durch Lösen in HCl und Ausfällen von Sn durch verzinktes Fe.

Hemingway. Engl. Pat. Nr. 85759. 1902. Verfahren zur Entfernung des Sn aus verzinntem Eisen.

Brandenburg und Weyland. Engl. Pat. Nr. 16377. 1903. Verfahren zur Extraktion von Sn aus Abfall.

Gold, Silber.

Wir begegnen elektrochemischen Methoden sowohl bei der Goldgewinnung wie bei der Goldraffination. Aus Cyanidlsgg. ermöglicht die Elektrolyse die Absch. des Goldes, bei Amalgamationsverfahren ist der schon von W. Siemens gemachte Vorschlag, eine Hg-Kathode zu verwenden, mehrfach versucht worden, und einige neuere Verfahren wollen Amalgamation und Cyanidisierung in einem elektrolytischen App. vereinigen.

Allgemeine Gesichtspunkte über die Goldfällung aus Cyanidlösungen gibt eine Abhandlung von W. A. Caldecott und E. H. Johnson[2]. Danach ist die Goldlsg. in der einfachsten Form durch die Gleichung $4 KCy + Au_2 + O + H_2O = 2 KAuCy_2 + 2 KOH$ und die Fällung durch $2 KAuCy_2 + 2 H + 2 KOH = Au_2 + 4 KCy + 2 H_2O$ gegeben. Das Auflösen bedarf somit des Sauerstoffes — was Faraday bereits erkannte — und die Fällung sei an das Auftreten naszierenden Wasserstoffs gebunden. Zusatz von Metallsalzen (Pb, Cu), um Metallniederschläge auf dem Fällzink zu erhalten, oder Zink- und Bleiabfälle gemischt oder Zink in angesäuerten Goldlsgg. erhöhe die Wirksamkeit. Tatsächlich hat sich auch das Zinkbleiverfahren von W. K. Betty, wonach die Zinkspäne etwa 10 Minuten lang mit einer

1) D. R. P. Nr. 146995 vom 8. März 1903.

2) Electroch. Ind. 1. 494; Eng. a. Min. 7. 76. 776—778.

10 proz. Bleiacetatlsg. behandelt werden, in die Praxis eingeführt[1]. Die bei der Goldlsg. in Vorschlag gebrachten Oxydationsmittel (BaO_2, $KMnO_4$, H_2O_2 usw.) haben sich durch eingepreßte oder eingesaugte Luft ersetzen lassen.

Alf. Chiddey untersuchte die Einwirkung von KCy auf Ag_2S bei Ggw. von PbO. Frisch gefälltes Ag_2S wurde mit je 80 cm^3 0,25 proz. KCy-Lsg. a) ohne weiteren Zusatz, b) mit Zusatz von 5 ccm^3 10 proz. NaOH, c) mit Zusatz von 5 ccm^3 10 proz. NaOH und 2 ccm^3 10 proz. Pb-Acetat digeriert. Es wurde erhalten bei a) 0,0082 g = 6,35 %, b) 0,003 = 2 %, c) 0,027 = 21,2 % Ag.

Für die Goldfällung aus Cyanidlsgg. hat der Prozeß von Siemens u. Halske[2] in mehreren Anlagen in Südafrika Eingang gefunden; trotzdem er die Verwendung schwächerer Cyanidlsgg. ermöglicht, hat er kaum wesentliche Kostenvorteile gebracht. Nach W. Bancroft[3] sollen die Siemens u. Halske-Anlagen in Südafrika jetzt nach Andréolis Verfahren arbeiten, also mit PbO_2-Anoden.

W. H. Davis[4] will Cyanidlsgg. nach Zusatz von KOH durch Elektrolyse mittels Wechselstrom behandeln.

Muffly[5] in Bowdre führt die durch einen warmen Luftstrom bewegten Cyanidlsgg. durch elektrolytische Zellen an kurzgeschlossenen Zink-Kohleelektroden vorbei.

Es mögen noch folgende Vorschläge von Extraktionsmitteln für Gold angeführt sein: Trivice[6]: NaOCl und $FeCl_3$; Martino[7], Sheffield: Glühen der Golderze mit Baryumsulfocarbid; J. Fleming[8]: Extraktion von Au aus Schlämmen durch Rösten, Behandeln mit H_2SO_4, Chloration und Cyanidlaugerei; Diehl: Bromcyan für australische Tellurgolderze.

In Südafrika ist die Behandlung der Golderze im allgemeinen folgende: Naßzerkleinerung und Amalgamation in Pochwerken, hydraulische Scheidung des Pochganges in Sand und Schlamm, Laugen des Sandes mit KCy-Lsg., Fällung der durch Abfiltern und Nachwaschen erhaltenen Goldcyanidlsg. in Zinkspankasten (zum Teil durch Elektrolyse). Der Schlamm wird in Absetzkasten mit KCy-Lsg aufgerührt und mehrmals dekantiert. Die südafrikanische Methode mußte in Westaustralien, wo talkschieferige, sulfidische, tellurgoldhaltige Erze

---

1) Chemikerz. 28. 271.
2) S. die früheren Jahrgänge dieses Jahrbuchs.
3) Elektroch. Ind. 1. 484.
4) Am. Pat. Nr. 741231.
5) Am. Pat. Nr. 714598/99.
6) Am. Pat. Nr. 706365.
7) Am. Pat. Nr. 716847.
8) Eng. Min. 7. 76. 357.

vorlagen, abgeändert werden[1]. Die große Menge des Schlammes führte dort zur Filterpressenbehandlung, die sich gut zu bewähren scheint. Gemeiniglich werden in Westaustralien die zerkleinerten, getrockneten und gerösteten Erze in Spitzkasten in Sand und Schlamm geschieden, der gröbere Sand wird über Schliechherde geführt, die Schlieche werden wieder geröstet und amalgamiert. Das Gangmaterial und der Schlamm werden in Bottichen mit Cyanidlsg. aufgerührt und in Filterpressen gedrückt.

Die Röstung vermeidet der Bromcyanprozeß von Diehl der „London und Hamburg Gold Extraction Comp.". Derselbe wird wie folgt ausgeübt: Zerkleinerung und Amalgamation in Stampfwerken, Führung der Pochtrübe über Waschherde, hydraulische Klassierung in Sand und Schlamm, Nachmahlen des Sandes in Rohrmühlen, Agitationen des Schlammes mit BrCy + KCy, Weiterverarbeitung in Filterpressen. Die Kosten dieses Prozesses ergeben sich nach H. C. Hoover[2]: für Zerkleinern und Aufbereiten 3,51 Mk., für Behandlung mit BrCy 8,57 Mk., für Rösten und Cyanidbehandlung der Konzentrate 1,08 Mk. und für Licenz 0,43 Mk. per t Erz, zusammen Mk. 13,59 bei einem Gehalte an Gold von 56 Mk. per t. Das Ausbringen betrug 92 %.

Die vorstehende Anführung nichtelektrochemischer Verfahren erschien zur Beurteilung der Mithilfe der Elektrolyse bei den Goldlaugeverfahren zweckmäßig. Die von Pélatan-Clerici vorgeschlagene Arbeitsweise: in offenen Bottichen Quecksilber als Kathode und ein eisernes Rührwerk als Anode zu verwenden, wurde verlassen, auch die von Haycraft in Kalgoorlie in Westaustralien gemachte Abänderung, salziges Wasser als Elektrolyt anzuwenden. Über den Vorschlag von Pape-Henneberg[3] ist nichts weiteres bekannt geworden, eine rotierende Trommel aus amalgamierten Platten soll in Quecksilber am Boden des Gefäßes tauchen und als Kathode dienen, die Seitenwände sind Anoden; zur Verarbeitung gelangte nur Schlamm, der aus Naßkugelmühlen stammt, wo er gleichzeitig mit KCy-Lsg. gelaugt wurde. Bis 99 % Goldausbeute soll erzielt werden. Der Riecken-Prozeß stehe nach F. Schiff[4] in Kalgoorlie in Westaustralien in Anwendung. Die Erze werden zerkleinert, geröstet und in einem elektrolytischen App. mit Cyanidlsg. gelaugt und die Lsg. gleichzeitig dem elektrischen Strome unterworfen. Die Längsseiten und der

1) Berg. u. Hütt. 1903, Nr. 22. 266; Eng. Min. J. 75. Nr. 4.
2) Eng. Min. J. 1903. 76. 228.
3) Jahrb. 9. 536. Z. V. D. Ing. 1902. 1475.
4) Österr. Z. Berg. u. Hütt. 1903. 51. 454.

Boden sind mit amalgamierten Kupferplatten bedeckt, über welche tropfenweise Quecksilber rieselt. In die Lauge hängende Eisenbleche dienen als Anoden, während die Kupferplatten die Kathoden bilden. Die Wannen sind 4 m lang mit geneigten Wänden, deren obere Breite 2,5 m und deren Tiefe 3,3 m beträgt, der Boden ist halbkreisförmig ausgebaucht. Eine rotierende Flügelwelle, deren Flügel nahe dem Boden streichen, bewirkt die Laugebewegung, durch welche die gröberen Goldteilchen zur Amalgamation an die Wandungen gebracht werden. Effektbedarf 250 Amp. $\times$ 2,5 Volt. Das geröstete Erz wird mit demselben Gewicht 0,075 proz. Cyanidlsg. gemischt und in den App. eingeführt. Von 60 g Au pro t werden in den ersten 18 Stunden 54 g extrahiert, man läßt den App. noch 6 Stunden laufen. Der Hg-Verlust soll weniger als 60 g pro t betragen.

Bei dem Hendryx-Prozesse[1] enthält ein runder Behälter mit trichterförmigem Boden in der Mitte einen Zylinder, durch welchen ein Propeller oder Rührwerk die in einer sehr schwachen Cyanidlsg. aufgeschwemmten Erze kontinuierlich vom Boden nach oben befördert, von wo sie auf schräge, als Kathode dienende Platten nach der Seitenwandung des Behälters zu fallen. Der Inhalt ist somit in lebhafter Bewegung, bis Au und Ag elektrisch auf den Platten niedergeschlagen sind. In Mexiko sollen 120 t täglich verarbeitet werden, in Arizona hat eine Anlage 12000 t verarbeitet und in Kalifornien stehe eine kleine Anlage. Die Ausbeute betrage 80—96 % des vorhandenen Goldes.

W. H. Walker[2] bemerkt, daß die vereinigten Lauge- und Fällverfahren mit Elektrolyse sich nicht eingebürgert haben, weil zu große Erzmassen durch die Appp. geführt werden müssen. Im Laboratorium habe er selbst schon Tellurgolderz kathodisch reduziert und das Gold gefällt.

Einen entschiedenen Erfolg hat die Elektrolyse jedenfalls bei der Goldraffination zu verzeichnen.

Die Ausübung des Goldraffinierverfahrens von Wohlwill in der Münze zu Philadelphia beschreibt ein Artikel von D. K. Tuttle[3]. Nach demselben ist eine Dynamomaschine aufgestellt, die 6 Volt mit 600 Amp. zu geben vermag, und deren Erregerstromstärke regulierbar ist, so daß 100—600 Amp. entnommen werden können. Die Zellen aus Berliner Porzellan sind 15 $\times$ 11 Zoll weit und 8 Zoll tief. Sie enthalten eine Lsg. von 30 g Gold pro Liter in Form von $AuCl_3$

1) Eng. Min. J. 76. 662.
2) Trans. of the Am. Chem. Soc., Ref Z. Elektroch. 1904. 15.
3) Electroch. Ind. 1. 157; Ref. Z. Elektroch. 9. 802.

Die Anoden tauchen nicht vollkommen ein. In jeder Zelle hängen 12 Anoden und 13 Kathoden, erstere 6 × 3 Zoll groß und $^1/_2$ Zoll dick, letztere bestehen aus ganz dünnem Blattgold. Die Elektrodenentfernung beträgt 1,5 Zoll. Augenblicklich arbeiten sieben Zellen, die durch Dampfröhren auf 50—55° erwärmt werden. Nur wenn der Elektrolyt zirkuliert, werden die Anoden gleichmäßig aufgelöst und es gibt einen glatten Kathodenüberzug. Die sieben Zellen sind in Reihe geschaltet, die einzelnen Platten in jeder Zelle parallel. Sie werden von 100 Amp. durchflossen und haben zusammen eine Spannung von 4,5—5 Volt, je nach Temp., Konz. der Lsg. usw. Die Raffinationskosten sind sehr gering, sowohl wegen des geringen Energiebedarfes, wie auch wegen des geringen Aufwandes an Bedienungsmannschaften. Ein Mann genügt zur Aufsicht, zeitweise wird er von einem Arbeiter unterstützt. Mit einer Pferdekraft werden durchschnittlich 5000 Unzen Gold gewonnen. Die Kosten der Säure im Bade betragen 80 Pfg. auf 1000 Unzen Gold. Die Anlage ist so gebaut, daß bis zu 50000 Unzen pro Woche raffiniert werden können. Ein wesentliches Moment der Verbilligung ist die Gewinnung des Platins, das bei den nicht elektrolytischen Raffinationsprozessen nicht ausgebracht wurde. Dasselbe löst sich an der Anode auf, wird aber an der Kathode nicht mit abgeschieden. Ist der Elektrolyt reich an Platin geworden, so wird das Gold mit SO_2 abgeschieden und dann das Platin als Ammoniumplatinchlorid gefällt. Schließlich wird das Kupfer mittels metallischen Eisens herausgeholt. Wenig Silber in der Anode schadet nicht, es fällt als Chlorsilber in den Schlamm. Ist aber der Gehalt mehr als 5%, so haftet das Chlorsilber an den Elektroden und muß abgekratzt werden. Ist zu viel Kupfer in dem Anodenmaterial, so muß der Elektrolyt zu oft erneuert werden. Dieser Umstand macht die Raffination in den Vereinigten Staaten weniger nutzbringend als in Europa, da besonders das Alaskagold ziemlich unrein ist. Der Hauptvorteil des Wohlwillschen Prozesses liegt in der hohen Reinheit des elektrolytisch abgeschiedenen Goldes, 99,98%, was besonders für die Zahnärzte wie für die Blattgoldfabrikation von Wichtigkeit ist.

Zu diesem Artikel bezw. seinem Referat bemerkt Wohlwill zur Klarstellung in der Z. Elektroch. 1903, Nr. 44, 874, daß die normale Arbeitstemp. seines Verfahrens 65—75° C. betrage, was einen dichten, kohärenten Niederschlag liefere und das Arbeiten mit höherer Stromdichte als bei einer um 10—15° tieferen Temp., wie sie in Philadelphia üblich sei, gestatte und außerdem könne dann silberreicheres Gold verarbeitet werden. Wird mit solcher Stromdichte gearbeitet

daß die Hauptmenge des Goldes in 24 Stunden nach dem Einhängen wiedergewonnen ist, so ist ein Silbergehalt bis 15 % zulässig. Bei Silbergehalten über etwa 8 % müsse allerdings die Chlorsilberdecke von der Anode periodisch abgestrichen werden. Größerer Kupfergehalt im Golde bedinge eine öftere Erneuerung des Elektrolyten, doch kann der Natur des Verfahrens entsprechend der Kupfergehalt beträchtlich anwachsen, ohne der Reinheit des ausgeschiedenen Goldes zu schaden. So könne beispielsweise in einem Bade von der in Philadelphia benutzten Größe bei 4 % Cu-Gehalt 50 kg Gold verarbeitet werden, ehe eine Erneuerung der Elektrolyten eintreten muß.

F. Haber beschreibt in seinem Bericht über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten Staaten[1] eine Goldsilberscheidungsanlage in Denver. 144 Zellen von je 4,25 m Länge, 0,445 m Breite und 0,15 m Tiefe sind aufgestellt. Durch jede dieser rinnenförmigen Zellen wandert mit einer Gschw. von 10 m pro Minute ein horizontales, endloses Silberband, das am Anfange und Ende der Zelle durch Hartgummirollen an dem Boden der Zelle geführt ist und unter der Zelle zurückläuft. Das Silberband wird, bevor es in den Trog einläuft, durch einen Mechanismus gefettet und beim Austreten das leichthaftende Silber abgebürstet. Als Elektrolyt dient schwach angesäuerte Silbernitratlsg. Die Anoden sind Bleche von 625 mm Breite, 350 mm Länge und 125 mm Stärke und enthalten 940—950 ‰ Ag, 40 ‰ Au und etwas Pb neben einer Spur Cu. Die Anoden werden auf einem Rost von dünnen Holzstäbchen, jede in ein Kästchen von 395 mm Länge, 90 mm Breite und 45 mm Tiefe gelegt, dessen Boden aus einem Stück Stoff, der als Diaphragma dient, besteht. 22 dieser Kästchen liegen mit kleinen Holzansätzen quer in dem rinnenförmigen Elektrolyseur. Die Stromzufuhr zu den Anoden wird durch Pt- oder Ag-Kontakte, welche von oben herab mit leichtem Drucke auf den Anoden ruhen, bewerkstelligt.

Der Elektrolyt fließt von einer Zelle zur anderen, wobei er an der Bandeintrittsstelle einströmt. Jedes Bad nimmt 240—250 Amp. auf, der einzelne Anodensatz hält 40 Stunden vor und das erhaltene Silber ist 999 fein.

Die Anlage liefert 2250 kg Silber in 24 Stunden und erfordert zu ihrer Bedienung 3 Mann bei Tag und 2 bei Nacht. Der Anodenschlamm wird gewaschen und das Waschwasser entweder mit Kochsalz entsilbert oder auf einen Haufen Bleierze geschüttet, der es

---

1) Z. Elektroch. 9. 349.

einschluckt, und nach seiner Verarbeitung in Gestalt von Bullion zur Elektrolyse zurückkehren läßt.

Der gewaschene Goldschlamm wird 48 Stunden lang in dampfgeheizten Porzellanschalen mit Salpetersäure behandelt und so entsilbert. Der ausgekochte Schlamm stellt dann 990—997 feines Gold dar. Die silberhaltige Lsg. wird z. T. den Zellen zugeführt, z. T. mit Natriumchlorid entsilbert. Über die Kosten des Prozesses hat M. W. Iles Mitteilungen gemacht[1].

Die Anlage in Denver wurde wegen zu hoher Generalunkosten eingestellt. Durch den Bleitrust ist die Werkbleientsilberung zentralisiert worden und so geht nun auch das Werkblei von Denver nach dem Osten zur Entsilberung.

Patente.

Moore, London. D.R.P. Nr. 144031 vom 12. Juni 1902. Goldwaschgerinne, dessen Bodenfläche zum Aufsaugen des Goldes eingerichtet ist und in welchem in einem Abstande über dem Boden Schwimmkörper mit goldfangender Unterseite angeordnet sind.

Martino, Sheffield. D.R.P. Nr. 144063 vom 27. Sept. 1901. Verfahren zum Ausfällen der Metalle, insbesondere der Edelmetalle aus ihren Lsgg. mittels Schwefelwasserstoffes.

Ch. A. Horp u. J. F. Starkweather, Stockton. Am. Pat. Nr. 735501 vom 4. Aug. 1903. Verfahren zur Gewinnung von Gold und Silber aus Erzen.

E. u. L. von der Nailen, San Francisco. Am. Pat. Nr. 737 533 vom 25. Aug. 1903. App. zur Extraktion von Gold aus Erzen.

F. C. Carpenter, Denver. Am. Pat. Nr. 718601 vom 21. Jan. 1903. Verfahren zur Absch. von Edelmetallen.

H. B. Joseph, Merkur. Am. Pat. Nr. 718623 vom 20. Jan. 1903. Verfahren zur Extraktion von Gold aus Erzen.

A. Prister Gradisca O.U. Nr. 722455 vom 10. März 1903. Verfahren zum Fällen von Gold aus Cyanidlsgg.

J. P. Schuch jun., Cripplecreck. Am. Pat. Nr. 722762 vom 17. März 1903. Verfahren zur Absch. von Edelmetallen aus Lsgg.

H. R. Cassel, New York. Am. Pat. Nr. 732708/9 vom 7. Juli 1903. Verfahren zur Extraktion von Au aus Erzen.

J. W. Maxwell u. J. W. Sauvyer. Am. Pat. Nr. 733859 vom 14. Juli 1903. Verfahren zur Extraktion von Edelmetallen aus Erzen.

W. B. M. Pherson, Los Angelis Cal. Am. Pat. Nr. 725864 vom 21. April 1903. App. für Behandlung von Gold- oder anderen Erzen.

Wood, San Francisco. Am. Pat. Nr. 701239. App. zum Bewegen von Erzen während des Cyanidprozesses.

Rendall, Brooklin. Am. Pat. Nr. 702305. Verfahren zur Extraktion von Edelmetallerzen mit einer mit Kaliumperkarbonat versetzten Cyanidlsg.

Tourlonnias, Lyon. D.R.P. Nr. 138501 vom 17. Jan. 1902. Verfahren zur Aufbereitung von goldführendem Gestein.

Gardner, Portland Oreg. Am. Pat. Nr. 702643. Goldscheidemaschine.

Cyanid-Gesellschaft m.b.H., Berlin. D.R.P. Nr. 138867 vom 2. Aug. 1901. Verfahren zur Cyanidlaugerei von Golderzen u. dgl.

Darling, Providence R. J. Am. Pat. Nr. 706302 u. 706303. Extraktionsapparate von Edelmetallen.

1) Rothwell, Mineralindustrie 1899. S. 337.

Organische Verbindungen.

Die organische Elektrochemie ist ein ziemlich bescheidenes Kapitel der angewandten Elektrochemie und doch ist schon jetzt der Umfang dieses Gebietes groß genug, um ein Bedürfnis nach übersichtlicher Zusammenfassung der wichtigsten Theorien und Tatsachen hervortreten zu lassen. Diesem Bedürfnisse kommen zwei zusammengehörige Vorträge entgegen: „Über die Bedeutung der Elektrolyse für die präparative organische Chemie“ von K. Elbs und „Die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Technik“ von M. Buchner, welche auf der X. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in der Sektion X des 5. internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin gehalten und in der Z. Elektroch. **9**. 727—731 (1903) im Auszug wiedergegeben sind.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Es ist nur über wenige Arbeiten zu berichten, die sich ausschließlich auf die Elektrolyse von Metallsalzen organischer Säuren beziehen.

J. Hamonet hat (C. r. de l'Acad. d. sc. **136**, 96 bis 98 [1903]) nachgewiesen, daß sich das symmetrische Hexylenglykol

$$CH_2OH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2OH$$

in Gestalt seines Diisoamyläthers nicht darstellen läßt durch Elektrolyse von Alkalisalzen der γ-Isoamyloxybuttersäure

$$C_5H_{11}OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

L. Bouveault (Bull. Soc. chim. Paris **29**. 1038—1043; 1043 bis 1046 [1903]) findet die Ausbeuten an Adipinsäure nach der wohlbekannten Vorschrift von Crum Brown und J. Walker (Ann. **261**. 107; **274**. 41) unbefriedigend und elektrolysiert deshalb statt des Äthylestersalzes der Bernsteinsäure in wässeriger Lösung das Methylestersalz in methylalkoholischer Lösung. Diese wird hergestellt, indem man 100 g gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid in 150 g Methylalkohol aufschlämmt und langsam mit einer Lösung von 23 g Na in 230 g Methylalkohol mischt. Man elektrolysiert die so gewonnene Lösung von Methylnatriumsuccinat $CH_3OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONa$ zwischen einer Schicht von 5 K Hg als Kathode und einer zugleich die Kühlung besorgenden, von frischem Wasser durchströmten Pt-Schlange als Anode. Da der Elektrolyt aus der Lösung verschwindet, so hört mit Beendigung der Elektrolyse auch die gute Leitfähigkeit der Flüssig-

keit auf. Die Ausbeute an Adipinsäuredimethylester $CH_3OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ beträgt 70 % der berechneten Menge; der Ester bildet eine farblose, fade riechende Flüssigkeit, welche bei 0° kristallin erstarrt, bei +8° wieder schmilzt, und behufs Darstellung der freien Adipinsäure am besten durch Erhitzen mit Wasser unter Druck verseift wird.

Das hauptsächlichste Nebenprodukt bei der Elektrolyse der methylalkoholischen Lösung von Methylnatriumsuccinat ist der saure Bernsteinsäuremethylester $CH_3OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$; außerdem tritt noch ein neutraler Methylester einer dreibasischen Säure $C_9H_{14}O_6$ auf, deren Äthylester auch bei der Elektrolyse des Äthylnatriumsuccinates sich findet. Für die Bildung von Propionsäureester und Akrylsäureester, welche sich bei der Elektrolyse einer wässerigen Lsg. von Äthylnatriumsuccinat ziemlich reichlich als Nebenprodukte bilden, wird die Gleichung gegeben:

$$2\,OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CH_2 = CH \cdot COOC_2H_5 + 2\,CO_2.$$

L. Vanzetti und A. Coppadoro (Atti R. Acad. dei Lincei 12 II 209—215 [1903]) haben das v. Miller-Hofersche Verfahren (Ber 27. 461; **28**. 2427 [1894. 1895]), durch Elektrolyse von Mischungen zweier Elektrolyte Synthesen auszuführen, auf ein Gemisch äquivalenter Mengen von Äthylkaliummalonat und Äthylkaliumsuccinat angewendet. Dabei erhielten sie neben Bernsteinsäurediäthylester (aus der Malonsäure) und Adipinsäurediäthylester (aus der Bernsteinsäure) auch Glutarsäurediäthylester:

$$CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COO\end{cases} + \begin{array}{l}CH_2 \cdot COO\\|\\CH_2 \cdot COOC_2H_5\end{array} = \begin{array}{l}CH_2 \cdot COOC_2H_5\\|\\CH_2\\|\\CH_2 \cdot COOC_2H_5\end{array} + CO_2.$$

Die Ausbeute war freilich gering, nämlich 8 g Glutarsäure aus 100 g des Estersalzgemisches.

J. Walther hat schon früher umfangreiche Abhandlungen über die Synthese von organischen Säuren, Kohlehydraten usw. durch Elektrolyse von Kohlensäure gebracht, denen nichts Bestimmtes zu entnehmen war (Chem. Z. **25**. 1151 [1901]; **26**. 664. 1001 [1902]; Jahrb. **9**. 580 [1902]). Eine weitere Veröffentlichung über diesen Gegenstand (Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie **1903**. 10—13) gestattet nunmehr den Schluß, daß es sich wesentlich um phantasievolle Redensarten handelt, deren Wiedergabe keinen Zweck hat.

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Auf dem Gebiete der elektrochemischen Reduktionsverfahren sind die Fortschritte des Jahres 1903 nicht sehr auffallend, weil wissenschaftlich wie technisch die Ausarbeitung und Vervollkommnung bekannter Verfahren, die Umgrenzung des Gültigkeitsbereichs der bereits in großen Zügen festgestellten Gesetzmäßigkeiten und ähnliche mühsame Spezialarbeit die Forscher und Techniker beschäftigt. Von den technischen Erfolgen kann man sich nur ein mangelhaftes Bild machen, da fast nur die Patentschriften, eine hierfür offenbar unsichere Grundlage, zur Verfügung stehen.

W. Löb spricht sich über die Bedeutung des Kathodenmaterials bei der Reduktion des Nitrobenzols aus (Z. Elektroch. 9. 753 [1903].) Bekannt ist folgendes:

Reduziert man Nitrobenzol, suspendiert in wässeriger Natronlauge, elektrolytisch an Platin-, Quecksilber- oder Nickelkathoden, so entsteht vorwiegend Azoxybenzol; bei Verwendung von Blei-, Zinn- oder Zinkkathoden Azobenzol, an Kupferkathoden schließlich in Gegenwart von etwas Kupferpulver Anilin. Löb mißt nun die Depolarisationswerte, welche Nitrobenzol an versch. Kathoden bei wechselnden Stromdichten aufweist, und faßt die Ergebnisse seiner Untersuchung in nachstehenden Sätzen zusammen:

a) Es findet mit der Entladung der Ionen an der Kathode eine Teilung zwischen ihrer Absch. auf der Kathode und der Rk. mit dem Depolarisator nach Maßgabe der Rk-gschww. statt.

b) Ist die Elektrode unangreifbar, so besorgen die Kationen des Elektrolyten diese Arbeit; ist sie angreifbar, so treten zunächst unter Reduktion Metallionen in den Elektrolyten, welch' selbe sich nunmehr bei ihrer Entladung zwischen Elektrode und Depolisator teilen.

c) Der Eintritt von Metallionen in die Lsg. ist außer von der Natur des Elektrolyten von der des Metalles und des wirksamen Depolarisators abhängig; er kann ausbleiben bei dem Ausgangsprodukt und angeregt werden durch ein Zwischenprodukt der Reduktion, wie es bei dem Kupfer der Fall ist.

d) Durch diese, im Gegensatz zu der primären Stromwirkung als rein chemische gekennzeichneten Vorgänge finden lediglich Änderungen in elektrolytischen Lsg-drucken und den osmotischen Drucken statt, so daß diese Erscheinungen in dem Potential ihren Ausdruck finden, und daß es gelingt, bei einer Konstanz des maßgebenden Potentials an allen Kathoden die Reduktionsenergie gleichzuhalten.

e) Dieses maßgebende Potential ist nicht das Kathodenpotential selbst, sondern der von der Stromstärke (Stromdichte, d. Ref.) abhängige Depolarisationswert.

Die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitrokörper nach dem Verfahren von Elbs in schwach alkalischer Lsg. an einer Nickeldrahtnetzkathode wird vielfach als Darst-methode von Azoxy-, Azo- und Hydrazokörpern sowie Benzidinen verwendet. Der Kathodenfl. wird essigsaures Natrium zugesetzt, während die Tonzelle als Anodenraum kalt gesättigte Sodalsg. und ein Bleiblech als Anode enthält.

Das Reduktionsverfahren verlangt meist eine hohe Stromkonz. und folglich einen geringen Badwid., damit nicht infolge zu starker Erwärmung übermäßiges Sieden eintritt. Gelegentlich erhöht sich während des Versuches der Wid. im Anodenraum in sehr störender Weise; nach einer Mitteilung von K. Elbs und E. Stohr über Störungen bei der Verwendung von Bleianoden in Sodalösung (Z. Elektroch. **9**. 531) wird dieser Übelstand verursacht entweder durch einen Chlorgehalt der Sodalösung oder durch Mangel an Soda.

Wenn die benutzte Soda durch irgend erhebliche Mengen von Kochsalz verunreinigt ist, so überzieht sich die Bleianode, statt mit einer dünnen Schicht von Bleisuperoxyd, mit einer schlecht leitenden, dicken Kruste eines Gemisches aus Bleisuperoxyd, Chlorblei und Bleikarbonat.

Ist während der Elektrolyse die Anodenfl. durch Einwanderung von Essigsäureanionen acetathaltig geworden und gleichzeitig an Soda verarmt, so hört fast plötzlich die lebhafte Gasentw. an der Anode nahezu auf, und der Badwid. steigt ziemlich rasch an; der Bleisuperoxydüberzug blättert sich von dem Bleiblech ab, die Anode ist Lsg-elektrode geworden und bleibt entweder blank oder bedeckt sich teilweise mit Bleikarbonat, das sich auch als Schlamm in der Tonzelle absetzt. Versucht man mit erhöhter Spannung eine ausreichende Stromstärke zu erhalten, so gelingt dies wegen der stetigen Zunahme des Wid. nicht; ebensowenig läßt sich die Störung beseitigen durch nachträglichen Zusatz von Soda, wohl aber durch Auswechseln der Tonzelle und der Anodenfl. Eine eigentümliche Erscheinung zeigt sich, wenn man unbekümmert um den Rückgang der Stromstärke weiter elektrolysiert; es sammelt sich dann auf dem Boden des Anodenraumes Bleischwamm an, und auch die Wandungen der Tonzelle bedecken sich innen mit einer Kruste, welche auf der dem Nickeldrahtnetz zugewandten Seite aus Bleisuperoxyd, auf der dem Bleichblech zugewandten Seite aus metallischem Blei besteht.

Die Erklärung liegt darin, daß von der Anode abgeblätterte Bleisuperoxydteilchen in den Poren der Tonzelle haften und als doppelpolige Elektroden arbeiten, wodurch ihre der Bleianode zugewandte kathodische Seite sich mit kristallisiertem Blei bedeckt.

Um ohne Störungen elektrochemische Reduktionen nach dem bekannten Verfahren auszuführen, empfiehlt es sich also:

1. Chlorfreie Soda zu verwenden (Gehalt an Natriumsulfat schadet nicht).

2. So viel Anodenfl. zu nehmen, daß auf je eine zuzuführende Amp.-Std. mindestens 15 ccm kalt gesättigte Sodalsg. kommen.

J. Schmidt und M. Strobel (Ber. 36. 2512 [1903]) haben nach dem Verfahren von Elbs aus 9-Nitrophenanthren durch theoretische Stromzufuhr das 9-Azoxyphenanthren

O
N — N

dargestellt. Aus siedendem Alkohol feine, bordeauxrote Nadeln mit 1 Mol Kristallalkohol, die bei 254—255° unter Zers. schmelzen.

Da bisher besondere Versuche darüber fehlen, ob und in welcher Art die Karbonylgruppe bei der elektrochemischen Reduktion von Nitroketonen an der Reduktion teilnimmt, haben K. Elbs und A. Wogrinz (Z. Elektroch. 9. 428—431 [1903]) das m-Nitroacetophenon und das m-Nitrobenzophenon in dieser Richtung untersucht. Die beiden genannten Ketone wurden gewählt, weil sekundäre Kondensationen bei ihnen nicht zu erwarten sind und ferner, weil sie von Gattermann bereits in konzentriert schwefelsaurer Lsg. elektrochemisch reduziert sind (Ber. 29. 3034. 3035 [1896]) zu den entsprechenden Oxyaminoketonen:

$$\begin{array}{ccccc} \overset{H}{CH_3\cdot CO\langle H,H,H\rangle}\,NO_2 & \rightarrow & \overset{H}{CH_3\cdot CO\langle H,H,H\rangle}\,NHOH & \rightarrow & \overset{OH}{CH_3\cdot CO\langle H,H,H\rangle}\,NH_2; \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} \overset{H}{C_6H_5\cdot CO\langle H,H,H\rangle}\,NO_2 & \rightarrow & \overset{H}{C_6H_5\cdot CO\langle H,H,H\rangle}\,NHOH & \rightarrow & \overset{OH}{C_6H_5\cdot CO\langle H,H,H\rangle}\,NH_2. \end{array}$$

1. m-Nitroacetophenon. Zur Darst. wurde mit einigen kleinen Abänderungen das Verfahren von Rupe, Braun und Zembruski (Ber. 34. 3522 [1901]) benutzt, welches 9% der theoretischen Ausbeute liefert.

Reduktion in alkalischer Lösung. In Ggw. von Alkali und Alkohol liefert m-Nitroacetophenon in der Wärme leicht harzige Produkte; deshalb muß das Bad während der Elektrolyse gut mit Wasser gekühlt werden.

m-Azoxyacetophenon. Bleiblech in Sodalsg. als Anode; Nickeldrahtnetz von 1 qdm Oberfläche als Kathode; Kathodenfl.: 5 g m-Nitroacetophenon, 5 g Natriumacetat, 80 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser. $D_k = 1-2$ Amp./qdm. Stromzufuhr: 3,2 Amp.-Std. statt der berechneten 2,7 Amp.-Std. Allmählich erscheint eine schwache Wasserstoffentw. und ein reichlicher, lehmfarbiger Niederschlag. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Inhalt des Kathodenraumes filtriert, der Niederschlag — rohes Azoxyacetophenon — mit sehr verd. Schwefelsäure ausgewaschen, abgepreßt und aus Aceton durch Verdunstung umkristallisiert. Ausbeute: 2 g. Das dunkelrote Filtrat wird mit sehr verd. Schwefelsäure angesäuert, der ausgefällte, rotgelbe Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und abgepreßt; er besteht aus rohem Azoacetophenon und wiegt etwa 1,5 g, so daß die Ausbeute an Azoxy- und Azoverbindung zusammen sich auf 80 % der berechneten Menge beläuft. Es gelingt nicht, die Reduktion so zu leiten, daß nur Azoxyverbindung entsteht.

m-Azoxyacetophenon

$$\begin{array}{ccccccc} & \mathrm{H} & & \mathrm{O} & & \mathrm{H} & \\ \mathrm{CH_3\cdot CO} & \langle\,\rangle & \mathrm{N} & — & \mathrm{N} & \langle\,\rangle & \mathrm{CO\cdot CH_3} \\ & \mathrm{H}\quad\mathrm{H} & & & & \mathrm{H}\quad\mathrm{H} & \\ & \mathrm{H} & & & & \mathrm{H} & \end{array}$$

ist ein ockergelbes Kristallpulver, unlsl. in Wasser, slsl. in Äther, gutlsl. in Aceton, Benzol und Alkohol; bei 127—128° sintert es zusammen und schmilzt ziemlich scharf bei 130—131°.

In 10 Teilen konz. Schwefelsäure löst sich 1 Teil m-Azoxyacetophenon mit roter, beim Erwärmen dunkler werdender Farbe; erhält man die Lsg. 2 Stunden auf 120° und gießt dann in viel kaltes Wasser, so fällt ein feinpulveriger, hellgelber Niederschlag aus, der sich in verd. Natronlauge klar löst, es hat also Umlagerung in Oxyazoacetophenon stattgefunden:

$$\mathrm{CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\overset{\diagup O \diagdown}{N — N}C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 =}$$

$$\mathrm{CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4N = NC_6H_3}\Big\langle\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{CO\cdot CH_3}\end{matrix}.$$

m-Azoacetophenon. Der vorher beschriebene App.; Kathodenfl.: 6 g Nitroacetophenon, 5 g Natriumacetat, 100 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser. Gute Kühlung. Stromdichte: 2—3 Amp. Nach

Zufuhr der erforderlichen Strommenge von 3,9 Amp.-Std. setzt kräftige Wasserstoffentw. ein. Nach Durchblasen von Luft wird die dunkelrote Kathodenfl. mit viel Wasser versetzt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, der rotgelbe Niederschlag ohne zu saugen abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und aus Aceton durch Abdunsten umkristallisiert. Ausbeute: 4 g = 83 % der theoretischen Ausbeute.

m-Azoacetophenon

$$\underset{(3)}{CH_3 \cdot CO} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4N = NC_6H_4} \cdot \underset{(3)}{CO} \cdot CH_3$$

bildet kleine gelbrote Kristalle, welche bei 97° sintern und bei 105° nicht ganz scharf schmelzen. In Wasser ist es fast unlsl., slsl. in Alkohol und Äther, llsl. in Benzol und Aceton. Aus der blutroten Lsg. in Schwefelsäure fällt m-Azoacetophenon auch nach zweistündigem Erhitzen auf 120° unverändert, in Natronlauge unlsl. — zum Unterschied von der Azoxyverb.

Die Reduktion des m-Nitroacetophenons zur Hydrazoverbindung und die Umlagerung derselben in das entsprechende Benzidin gelang nur unvollkommen. Die Ggw. eines Benzidins in den schlecht kristallisierenden, unreinen Produkten wurde nur dadurch nachgewiesen, daß deren saure Lsg., diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, Baumwolle aus alkalischem Bade waschecht rotviolett anfärbt.

Nach dem Boehringerschen Verfahren des D. R. P. Nr. 121835 mit Kupferkathode und Kupfersulfatzusatz der elektrochemischen Reduktion unterworfen, spaltet sich das m-Azoacetophenon nur langsam und unvollkommen nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4N = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 + 4\,H = 2\,CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4NH_2.$$

Nachdem das Vierfache der berechneten Stromzufuhr eingeleitet war, hatten sich erst 20 % m-Aminoacetophenon gebildet. Eine Reduktion der Karbonylgruppe war in keinem Fall zu beobachten.

Reduktion in saurer Lösung. Es wurde das Boehringersche Verfahren des D. R. P. Nr. 116942 und 117007 verwendet. Kupferdrahtnetzkathode von 1 qdm Oberfläche; Kathodenfl.: Mischung aus 5 g m-Nitroacetophenon in 50 g Alkohol gelöst und 1 g Kupfervitriol in 5 g konz. Schwefelsäure und 50 g Wasser. Zu Beginn der Reduktion: Zimmerwärme; Inhalt der Kathodenkammer häufig durchgerührt. Stromdichte: 3 Amp. auf 1 qdm; Stromzufuhr: 5,5 Amp.-Std. Die gelbe Kathodenfl. wird zur Entfernung von Harzen nach Verd. mit Wasser ausgeäthert, dann mit Tierkohle gekocht, filtriert, mit viel fester Pottasche versetzt und die freie Base

ausgeäthert. Ausbeute an reinem, in rötlich-weißen, bei 97—98° schmelzenden Blättchen kristallisierenden m-Aminoacetophenon 3 g = 75 % der berechneten Menge.

Auch in ammoniakalischer Lsg. an einer Nickeldrahtnetzkathode reduziert sich das m-Nitroacetophenon überwiegend zum Amin, nur ganz untergeordnet zum Azokörper. Arbeitet man die Kathodenfl. in ähnlicher Weise auf, wie vorhin beschrieben, so erhält man auch auf diesem Wege 75 % der theoretischen Ausbeute an m-Aminoacetophenon.

Die Base wurde außer durch ihren Schmelzpunkt noch charakterisiert durch das bei 128° schmelzende Acetylderivat

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_3$$

(Rupe, Braun) und durch die Eigenschaft, aus ihrer Lsg. in verd. Säuren durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge in feinen, glänzenden Blättchen auszufallen.

m-Nitrobenzophenon wurde in vorzüglicher Ausbeute nach den Angaben von Geigy u. Königs (Ber. **18**. 2400 [1885]) dargestellt.

Reduktion in alkalischer Lösung. Versuchsbedingungen wie beim m-Nitroacetophenon, nur mit Unterlassung der Kühlung.

m-Azoxybenzophenon. Kathodenfl.: 5 g Nitrobenzophenon, 5 g Natriumacetat, 10 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol. Stromzufuhr auf 5 g m-Nitrobenzophenon statt der berechneten 1,8 Amp.-Std. 2 Amp.-Std. Die Kathodenfl. erstarrt zu einem dicken, gelben Kristallbrei, der abgesaugt, mit verd. Alkohol gedeckt und aus siedendem Alkohol umkristallisiert wird. Ausbeute fast quantitativ.

m-Azoxybenzophenon kristallisiert in hellgelben, glänzenden Blättern, sintert bei 122° und schmilzt scharf bei 127°; es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther, mäßig in Benzol und kaltem Aceton, leicht in siedendem Aceton.

1 Teil Azoxybenzophenon, mit 10 Teilen Schwefelsäure auf 135—140° 3 Stunden lang erhitzt, liefert eine blutrote Lsg., die gleichzeitig unverändertes Azoxyketon und durch Umlagerung entstandenes Oxyazobenzophenon enthält.

m-Azobenzophenon. Kathodenfl. wie oben. Reduktion in der Siedehitze; das zwischendurch ausgefallene Azoxyprodukt geht nur langsam wieder in Lsg.; wegen steter Wasserstoffentw. beträchtlicher Stromüberschuß nötig. Nach beendigter Reduktion wird der größte Teil des Alkohols abgedampft, durch Wasser das Azoketon ausgefällt, abgesaugt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute sehr gut.

m-Azobenzophenon bildet gelbrote Kristalle, sintert bei 150°, schmilzt bei 154—155°, löst sich in Wasser kaum, in Äther wenig, in Alkohol, Essigester, Benzol und Aceton sehr leicht. Durch warme konz. Schwefelsäure wird es mit blutroter Farbe unverändert gelöst.

Nach den üblichen Verfahren läßt sich sowohl das m-Azobenzophenon, als das Nitroketon zur Hydrazoverbindung reduzieren; diese wurde ihrer Unbeständigkeit wegen sofort durch heiße, verd. Schwefelsäure in das Benzidin umgelagert:

$$C_6H_5 \cdot CO\text{-}C_6H_3H_? \ldots$$

H H $C_6H_5 \cdot CO$ $CO \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot CO$⟨⟩NH — NH⟨⟩$CO \cdot C_6H_5$ = H⟨⟩——⟨⟩H .
H H H H NH_2 H H NH_2
H H H H

Durch umständliche Reinigung erhält man das m-Dibenzoylbenzidin als hellgelben Firnis, mit grüner Fluoreszenz lsl. in Alkohol, Äther und Benzol. Aus der ätherischen Lsg. der Base wird durch ätherische Oxalsäure ein oxalsaures Salz als blaßrotes, mikrokristallines Pulver gefällt. Das Dibenzoylderivat des Dibenzoylbenzidins eignet sich nicht zur Reinigung und konnte ebensowenig wie die freie Base zur Kristallisation gebracht werden. In salzsaurer Lsg. diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, liefert das Benzidin einen tiefroten Farbstoff, der in alkalischem Bade Baumwolle rotviolett anfärbt.

m-Azobenzophenon wird bei der Reduktion nach dem Boehringerschen Verfahren in saurer Lsg. ziemlich unvollkommen gespalten in 2 Mol. m-Aminobenzophenon.

Reduktion in saurer Lösung. Unter ähnlichen Bedingungen wie das Nitroacetophenon läßt sich bei Siedehitze das m-Nitrobenzophenon leicht zum m-Aminobenzophenon reduzieren. Man kocht aus der Kathodenfl. den Alkohol weg, filtriert, fällt aus dem kalten Filtrate durch Natronlauge das Amin und reinigt es durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser oder durch Umwandlung in das slsl., aus siedendem Wasser sehr gut in glänzenden Nadeln kristallisierende, salzsaure Salz. Die Eigenschaften entsprechen vollständig den Angaben von Geigy und Königs.

Nach Baumann-Schottenschem Verfahren läßt sich die Base leicht benzoylieren; das Benzoylaminobenzophenon ist ein gelblichweißes, weiches Pulver, welches scharf bei 122° schmilzt. Durch kochende, verd. Natronlauge wird es kaum angegriffen, durch rauchende Salzsäure im Rohr bei 100° glatt verseift.

m-Nitrobenzophenon läßt sich auch in ammoniakalischer Lsg., wie das m-Nitroacetophenon, zum Amin reduzieren.

Aus den vorliegenden Versuchen geht also hervor:

1. m-Nitroacetophenon läßt sich nach bekannten Verfahren leicht zum m-Azoacetophenon und zum m-Aminoacetophenon elektrochemisch reduzieren. Die Versuche zur Darst. von m-Azoxyacetophenon lieferten stets Gemische von Azoxy- und Azoverb.; die Reduktion zur Hydrazoverb. und deren Umlagerung in das entsprechende Benzidin gelingen nur mangelhaft.

2. m-Nitrobenzophenon liefert bei der elektrochemischen Reduktion in sehr guter Ausbeute m-Azoxybenzophenon, m-Azobenzophenon und m-Aminobenzophenon. Die Hydrazoverb. ist sehr leicht oxydierbar und das daraus durch Umlagerung erhaltene Benzidin hat für die Reinigung ungünstige Eigenschaften.

3. Bei keinem der verschiedenen, zur Reduktion der Nitrogruppe benutzten elektrochemischen Verfahren ließ sich eine Beteiligung der Karbonylgruppe an der Reduktion nachweisen.

Über die elektrochemische Reduktion einiger Stilbenabkömmlinge berichten K. Elbs und R. Kremann (Z. Elektroch. **9**. 416—419 [1903]).

A. Reduktionsversuche in alkalischer Lösung mit Nickeldrahtnetzkathode.

1. Sonnengelb, der bekannte, in der Hauptsache aus p-Azoxystilbendisulfonsäure

CH ═ CH
HO_3S H H SO_3H
H H H H
N —— N
O

bestehende Farbstoff.

a) Zufuhr von 2 H auf 1 Mol. Sonnengelb.

10 g Sonnengelb, gelöst in 100 ccm Wasser, dienen als Kathodenfl. und werden bei Siedehitze mit einer Stromdichte von 0,5 Amp. auf 1 qdm reduziert. Nach Zufuhr von 75 Amp.-Min. wird die aus Orangerot in Schwarzrot verfärbte Lsg. mit der vierfachen Menge Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06 gefällt, der schwarze, flockige Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt, mit verd. Salzsäure gedeckt und schließlich bei 100° getrocknet.

Das mikrokristalline, metallglänzende schwarze Pulver löst sich in reinem Wasser mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und besteht im wesentlichen aus p-Azostilbendisulfonsäure.

Das Baryumsalz der Verb. ist ein dunkelrotes, kristallines, in Wasser slsl. Pulver.

Während Sonnengelb aus sodaalkalischem Bade Baumwolle orangegelb anfärbt, ist die unter gleichen Bedingungen erhaltene Färbung mit dem reduzierten Produkte rotorange und stimmt überein mit der Färbung, wie sie das technisch auf ähnlichem Wege wie Sonnengelb gewonnene „Direktorange" liefert. (Fischer, Hepp, Ber. **26**. 2231 [1893]; Schultz, Tabellarische Übersicht der künstlichen Farbstoffe, **1902**. 9.)

Die Verschiebung des Farbentones von Orangegelb nach Rotorange entspricht der Umwandlung der Azoxyverb. in die Azoverb. durch Zufuhr zweier Wasserstoffatome auf 1 Mol. Die Ausbeute an reiner Azostilbendisulfonsäure beträgt nur etwa 50 %; ein erheblicher Teil bleibt mit leichter lsl., gelben Farbstoffen gemengt in den Mutterlaugen.

Um einen weiteren Vergleich zu ermöglichen, wurde auch p-Dinitrostilbendisulfonsäure, gewonnen nach den Angaben von Green und Wahl (Ber. **30**. 3100 [1899]), an einer Nickeldrahtnetzkathode in bekannter Weise zur Azoverb. reduziert. Man erhält aus der konz. Kathodenfl. leicht in sehr guter Ausbeute ein ziemlich slsl. Natriumsalz der Azostilbendisulfonsäure, welches sich in reinem Wasser orangerot löst und nach dem Trocknen bei 100° ein tief rotbraunes Kristallpulver mit metallischer Oberflächenfarbe bildet.

Salzsäure fällt aus der Lsg. des Natriumsalzes die freie Azostilbendisulfonsäure als schwarzes, kristallines, nach dem Trocknen metallisch glänzendes Pulver, dessen Eigenschaften mit dem der Azosulfonsäure aus Sonnengelb übereinstimmen.

Außerdem wurde nach der Vorschrift von Green und Wahl die Dinitrodibenzyldisulfonsäure dargestellt und gleichfalls an einer Nickeldrahtnetzkathode im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ HO_3S\langle C_6H_3\rangle \quad \langle C_6H_3\rangle SO_3H \\ NO_2 \quad NO_2 \end{array} + 8\,H = 4\,H_2O + \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ HO_3S\langle C_6H_3\rangle \quad \langle C_6H_3\rangle SO_3H \\ N = N \end{array}$$

reduziert. Auch hier scheidet sich aus der konz. Kathodenfl. das Natriumsalz der Azodibenzyldisulfonsäure in sehr guter Ausbeute ab; es bildet nach dem Trocknen bei 100° ein ziegelrotes, kristallines Pulver, mäßig lsl. in Wasser.

Die als schwarzes, kristallines Pulver aus dem Natriumsalz durch Salzsäure gefällte Sulfonsäure löst sich in konz. Schwefelsäure braunrot auf, nicht blau, wie die Azostilbendisulfonsäure. Ihr

Natriumsalz färbt aus sodaalkalischer Lsg. Baumwolle nur mangelhaft gelb an, nicht kräftig rotorange, wie die entsprechende Stilbenverb. Azodibenzyldisulfonsäure und Azostilbendisulfonsäure sind also leicht zu unterscheiden.

b) Zufuhr von 8 H auf 1 Mol. Sonnengelb.

Eine 10proz., wässerige Lsg. von Sonnengelb (Natriumsalz) als Kathodenfl. wird bei Siedehitze mit einer von 1 Amp. auf 1 qdm bis zu 0,2 Amp./qdm abnehmenden Stromdichte reduziert; erst färbt sich die Lsg. dunkler, hellt sich nach Zufuhr von etwa 6 H auf ein Mol. Farbstoff auf und ist nach Zufuhr von weiteren 2—3 H nahezu farblos geworden unter gleichzeitiger schwacher Wasserstoffentw.; die Kathodenfl. enthält einen Hydrazokörper, da sie sich an der Luft rasch rotgelb färbt, und wird deshalb erst durch einen Luftstrom oxydiert, dann mit Essigsäure schwach angesäuert, stark eingedampft und der erhaltene Kristallbrei mit Alkohol ausgekocht zur Entfernung des Natriumacetats. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser ist das Reduktionsprodukt rein und erweist sich bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung als das Natriumsalz der p-Azotoluoldisulfonsäure. Andere Reduktionsprodukte entstehen nur in geringer Menge.

Zum Vergleich wurde p-azotoluolsulfonsaures Natrium durch elektrochemische Reduktion von p-nitrotoluolsulfonsaurem Natrium bei Zimmerwärme (um Bildung von Sonnengelb zu vermeiden) dargestellt. Die Lsl-verhältnisse dieses Salzes stimmen mit denen des Natriumsalzes aus Sonnengelb überein; bei 20° enthalten 100 g wäss. Lsg. im Mittel 10,2 g p-azotoluolsulfonsaures Natrium.

Ferner wurde die p-Azotoluolsulfonsäure aus Sonnengelb und die aus p-Nitrotoluolsulfonsäure in saurer Lsg. nach dem Verfahren des Boehringerschen Patentes (D. R. P. Nr. 116942 und Chilesotti, Z. Elektroch. 7. 768) unter Zusatz von Zinnchlorür elektrochemisch reduziert. In beiden Fällen kristallisierte aus der eingedampften Kathodenfl. in guter Ausbeute p-Toluidinsulfonsäure aus, entstanden nach der Gleichung:

$$\underset{CH_3}{HO_3S}\langle C_6H_2\rangle N = N\langle C_6H_2\rangle \underset{CH_3}{SO_3H} + 4\,H = 2\,\underset{CH_3}{HO_3S}\langle C_6H_2\rangle NH_2.$$

Die beiden Säuren verschiedenen Ursprungs zeigten gleiche Lsl. — 100 g wäss. Lsg. von 20° enthalten 2,1 g p-Toluidinsulfonsäure — und reduzierten ammoniakalische Silberlösung (Jenssen, A. **172**. 233).

In alkalischer Lsg. wird p-Azotoluoldisulfonsäure an einer Nickelkathode nur äußerst schwierig und unvollkommen zu p-Toluidinsulfonsäure reduziert; in der Hauptsache bildet die p-Hydrazotoluoldisulfonsäure das Endprodukt der Reduktion. Auch die p-Diaminostilbendisulfonsäure ist unter den nämlichen Bedingungen beständig und spaltet sich nicht in p-Toluidinsulfonsäure.

Auf gleiche Weise wie aus Sonnengelb läßt sich auch aus p-Dinitrostilbendisulfonsäure p-Azotoluoldisulfonsäure erhalten. In beiden Fällen läßt sich die Reihenfolge der Rkk. durch nachstehendes Schema veranschaulichen:

$$\underset{NO_2\quad NO_2}{HO_3S\langle\rangle \overset{CH=CH}{\quad} \langle\rangle SO_3H} \rightarrow \underset{N-N \atop \diagdown O \diagup}{HO_3S\langle\rangle \overset{CH=CH}{\quad} \langle\rangle SO_3H} \rightarrow \underset{N=N}{HO_3S\langle\rangle \overset{CH=CH}{\quad} \langle\rangle SO_3H} \rightarrow$$

$$\underset{NH-NH}{HO_3S\langle\rangle \overset{CH=CH}{\quad} \langle\rangle SO_3H} \rightarrow \underset{NH-NH}{HO_3S\langle\rangle \overset{CH_3\quad CH_3}{\quad} \langle\rangle SO_3H} \xrightarrow{\text{(Luftsauerstoff)}} \underset{N=N}{HO_3S\langle\rangle \overset{CH_3\quad CH_3}{\quad} \langle\rangle SO_3H}.$$

Den Grund des unerwarteten Verlaufes der Reduktion wird man in dem Umstande sehen dürfen, daß einerseits eine Neigung zur Sprengung des zwölfgliedrigen, aus 10 C- und 2 N-Atomen bestehenden Ringes besteht, anderseits aber die Hydrazogruppe so beständig gegen weitere Reduktionswirkung ist, daß diese sich auf die Äthylengruppe wirft und durch Erzeugung zweier Methylgruppen den Ring öffnet. Wenn die Doppelbindung des Stilbens nicht in einem komplizierten Ringsystem liegt, so erweist sie sich unter den nämlichen Bedingungen durchaus widerstandsfähig, wie das Beispiel der p-Diaminostilbendisulfonsäure

$$\underset{NH_2\quad NH_2}{HO_3S\langle\rangle \overset{CH=CH}{\quad} \langle\rangle SO_3H}$$

zeigt; nicht einmal eine Aufnahme von 2 H unter Bildung von p-Diaminodibenzyldisulfonsäure tritt ein.

2. p-Dinitrostilben. Die Verb. wurde nach der Angabe von Strakosch (Ber. 6. 328 [1875]) dargestellt; sie eignet sich wenig für die elektrochemische Reduktion, da sie in den verwendbaren Lsg-mitteln äußerst slsl. ist. Als Kathodenfl. diente eine siedende Lsg. von 1 g p-Dinistrostilben in 250 ccm Alkohol und 250 ccm Essigester, gemischt mit 1 g Natriumacetat in 25 ccm Wasser.

Bald scheiden sich rote Flocken aus, deren Menge nach Zufuhr von 40—60 Amp.-Minuten nicht mehr zunimmt; irgend eine weitere Änderung tritt bei länger dauernder Reduktion nicht mehr ein. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das Produkt ein ziegelrotes Pulver, welches bei 280° weder Schmelzung noch Zers. zeigt, in den meisten Lsg-mitteln unlsl., in siedendem Nitrobenzol lsl. ist; diese Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer roten Gallerte.

Das Reduktionsprodukt stimmt durchaus überein mit dem schon auf rein chemischem Wege von Klinger (Ber. **16**. 943 [1885]) erhaltenen und ist als p-Azoxystilben aufzufassen.

B. Reduktionsversuche in saurer Lösung nach dem Verfahren des D. R. P. Nr. 116942.

Als Anodenfl. diente jeweils 10 proz. Schwefelsäure, als Anode ein Bleiblech, als Kathode ein Nickeldrahtnetz von 150 qcm Oberfläche.

1. Sonnengelb. Kathodenfl.: 10 g Sonnengelb, gelöst in 100 ccm kochendem Wasser und versetzt mit einer Lsg. von 1,5 g kristallisiertem Zinnchlorür in 25 ccm konz. Salzsäure. Unter Erwärmung auf dem Wasserbade werden mit einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm statt der theoretisch erforderlichen 226 Amp.-Minuten 240 Amp.-Minuten zugeführt. Häufiges Durchrühren der Kathodenfl. ist notwendig; dieselbe hellt sich allmählich auf und scheidet reichlich hellgelbe Flocken ab, welche man nach dem Erkalten abfiltriert, in verd. Natronlauge löst und siedend heiß mit Salzsäure als fast farbloses, mikrokristallines Pulver ausfällt. Alle Eigenschaften stimmen mit der von Bender und Schultz (Ber. **19**. 3234) beschriebenen p-Diaminostilbendisulfonsäure überein.

Die Reduktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen nur zu ungefähr 50 % im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH{=\!=}CH \\ HO_3S\bigcirc\!\!\!\!\!\!\!\!\;\;H\;\;H\bigcirc SO_3H \\ H\;\;\;H\;\;H\;\;\;H \\ N{-\!-}N \\ \diagdown O \diagup \end{array} + 6H = H_2O + \begin{array}{c} CH{=\!=}CH \\ HO_3S\bigcirc H\;\;H\bigcirc SO_3H; \\ H\;\;\;H\;\;H\;\;\;H \\ NH_2\;\;\;\;NH_2 \end{array}$$

im Filtrat von der Diaminostilbendisulfonsäure findet sich p-Toluidinsulfonsäure und anscheinend auch p-Azotoluolsulfonsäure, die allerdings von vornherein in geringer Menge als Verunreinigung wohl stets im Sonnengelb vorkommt.

Mit steigender Stromdichte nimmt die Ausbeute an Diaminostilbendisulfonsäure ab und an Toluidinsulfonsäure zu; wendet man eine Stromdichte von 15 Amp. auf 1 qdm und reichliche Stromzufuhr

an, so erhält man unter stetiger Wasserstoffentw. fast ausschließlich **Toluidinsulfonsäure** im Sinne der Gleichung:

```
         CH═════CH                                  CH3
HO3S/\H  H/\SO3H + 10H = H2O + 2H/\SO3H.
    H\/H  H\/H                      H\/H
     N─────N                         NH2
       \O/
```

Die Toluidinsulfonsäure kristallisiert nach dem Eindampfen der filtrierten Kathodenfl. aus.

2. **p-Dinitrostilbendisulfonsäure**, Reduktion zu p-Diaminostilbendisulfonsäure. Kathodenfl.: 5 g p-Dinitrostilbendisulfonsäure, in 70 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer Lsg. von 1,5 g kristallisiertem Zinnchlorür mit 25 ccm 12 proz. Salzsäure versetzt; Stromdichte 1 Amp. auf 1 qdm; Stromzufuhr 240 Amp.-Minuten statt der berechneten 202 Amp.-Minuten; während der Reduktion Erwärmung auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene **p-Diaminostilbendisulfonsäure** abfiltriert, in verd. Natronlauge gelöst und durch Salzsäure heiß gefällt; man erhält 60—70 % der theoretischen Ausbeute.

3. **p-Dinitrodibenzyldisulfonsäure** wird unter den soeben für die Dinitrostilbendisulfonsäure angegebenen Bedingungen mit gleicher Ausbeute zu der von Ris und Simon (Ber. **30**. 2618) beschriebenen **Diaminodibenzyldisulfonsäure** reduziert.

4. **p-Dinitrostilben.** Kathodenfl.: 5 g fein gepulverter Nitrokörper suspendiert in einer Mischung aus 500 ccm Alkohol, 25 ccm 12 proz. Salzsäure und 2 g Zinnchlorür. Unter häufigem Umrühren siedend heiß reduziert mit einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qdm und einer, die theoretisch erforderlichen 360 Amp.-Minuten etwas übersteigenden Stromzufuhr. Nach dem Abfiltrieren von etwas unangegriffenem Nitrokörper destilliert man etwa drei Viertel des Alkohols ab und fällt entweder das Diaminostilben mit Natronlauge aus, oder dampft noch weiter ein und läßt durch Abkühlen das neutrale salzsaure p-Diaminostilben $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ in bräunlichen Schuppen auskristallisieren. In beiden Fällen gewinnt man etwa 85—90 % der theoretischen Ausbeute.

Die obige Versuchsreihe zeigt also folgendes:

1. Die Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion des Sonnengelbs stimmen mit der Auffassung überein, daß dieser Farbstoff im wesentlichen aus p-Azoxystilbendisulfonsäure besteht.

2. Sonnengelb, p-Azostilbendisulfonsäure und auch p-Dinitrostilbendisulfonsäure liefern bei der elektrochemischen Reduktion in

alkalischer Lsg. als Endprodukt p-Azotoluoldisulfonsäure; die Äthylenbindung wird gesprengt und die zur Hydrazogruppe reduzierte Azogruppe durch den Luftsauerstoff wieder zurückgebildet.

3. p-Dinitrostilben liefert bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lsg. p-Azoxystilben, in saurer Lsg. nach dem Boehringerschen Verfahren p-Diaminostilben.

4. Unter den nämlichen Bedingungen liefert p-Dinitrodibenzyldisulfonsäure p-Azodibenzydisulfonsäure, bezw. p-Diaminodibenzyldisulfonsäure.

5. Aus Sonnengelb entsteht bei der Reduktion nach dem Boehringerschen Verfahren nebeneinander p-Diaminostilbendisulfonsäure und p-Toluidinsulfonsäure; also auch hier wird zum Teil der zwölfgliedrige Azoxystilbenring durch Reduktion der Äthylenbindung gesprengt. Unter denselben Bedingungen erzeugt p-Dinitrostilbendisulfonsäure im wesentlichen nur p-Diaminostilbendisulfonsäure.

K. Elbs u. W. Keiper (Journ. prakt. Ch. **67**. 580—584 [1903]) haben bei Gelegenheit von Untersuchungen über das Verhalten von Nitroazoverbb. bei der elektrochemischen Reduktion gefunden, daß o-Nitroazokörper glatt in Phentriazole übergehen, wenn man sie in schwach alkalischer Lsg. elektrochemisch reduziert:

$$C_6H_4\begin{matrix}N=NC_6H_4OH\\NO_2\end{matrix} + 4H = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>NC_6H_4OH.$$

So wurden erhalten: aus o-Nitrobenzolazophenol $NO_2 \cdot C_6H_4N = NC_6H_4OH$ Phenolphentriazol $C_6H_4\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>N C_6H_4OH$; grauweiße Nadeln, bei 217—219° unzersetzt schmelzend, fast unlsl. in Wasser, in den gebräuchlichen organischen Lsg-mitteln in der Hitze leicht, in der Kälte beträchtlich weniger lsl. Ausbeute 80 % der berechneten Menge.

Aus o-Nitrobenzolazosalicylsäure Salicylsäurephentriazol:

$$C_6H_4\begin{matrix}N=N C_6H_3\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>N C_6H_3\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}.$$

Weiße Nadeln, unzersetzt bei 296—297° schmelzend, äußerst schwer in Wasser, mäßig in den andern üblichen Lsg-mitteln lsl.

Aus o-Nitrobenzolazo-α-Naphtol α-Naphtolphentriazol:

$$C_6H_4\begin{matrix}N=N C_{10}H_6OH\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>N C_{10}H_6OH.$$

Mikroskopische, rötlichweiße Nadeln, unzersetzt bei 204° schmelzend, mäßig lsl. in Alkohol und verd. Eisessig.

Fr. J. Allway hatte früher bei der elektrochemischen Reduktion von p-Nitrobenzaldehyd nach Gattermann (Ber. **29**. 3037 [1896]), wenn die Reduktion über die vorgeschriebene Zeit hinaus weiter geführt war, einen Stoff unbekannter Struktur erhalten. Dieser wird jetzt (Ber. **36**. 23 [1903]) nachgewiesen als N-p-Formylphenyläther des p-Azoxybenzaldoxims, dessen Bildung im Sinne folgender Gleichungen verläuft:

$$2\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + 4H = NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH\overset{O}{\frown}N\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + 2H_2O \quad . \; . \quad (1)$$

$$2\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH\overset{O}{\frown}N\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + 6H = O\langle\begin{matrix} N\text{-}C_6H_4\text{-}CH\overset{O}{\frown}N\text{-}C_6H_4\text{-}CHO \\ | \\ N\text{-}C_6H_4\text{-}CH\overset{O}{\frown}N\text{-}C_6H_4\text{-}CHO \end{matrix} + 3H_2O \quad (2)$$

Die Azoxyverb. ist ein rotes Pulver, unschmelzbar und unlsl. in den gebräuchlichen Lsg-mitteln.

F. B. Ahrens u. Sollmann (Chem. Z. **2**. 414 [1903]) beschreiben die Darst. einiger Piperylhydrazine, gewonnen durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden, in 50—60proz. Schwefelsäure gelösten Nitrosopiperidine.

Er wurden auf diese Weise dargestellt:

Aus Nitroso-β-Pipekolin → β-Pipekolylhydrazin

$$\begin{matrix} & H_2 & \\ H_2 & & HCH_3 \\ H_2 & & H_2 \\ & N & \\ & NO & \end{matrix} + 4H = H_2O + \begin{matrix} & H_2 & \\ H_2 & & HCH_3 \\ H_2 & & H_2 \\ & N & \\ & NH_2 & \end{matrix},$$

aus Nitroso-γ-Pipekolin → γ-Pipekolylhydrazin

$$\begin{matrix} & HCH_3 & \\ H_2 & & H_2 \\ H_2 & & H_2 \\ & N & \\ & NO & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & HCH_3 & \\ H_2 & & H_2 \\ H_2 & & H_2 \\ & N & \\ & NH_2 & \end{matrix},$$

aus Nitroso-α·α-Lupetidin → α·α-Dimethylpiperylhydrazin

$$\begin{matrix} & H_2 & \\ H_2 & & H_2 \\ CH_3H & & HCH_3 \\ & N & \\ & NO & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & H_2 & \\ H_2 & & H_2 \\ CH_3H & & HCH_3 \\ & N & \\ & NH_2 & \end{matrix},$$

aus Nitrosoaldehydkopellidin → Aldehydkopellidylhydrazin

$$\begin{array}{c} H_2 \\ H_2\diagup\diagdown HC_2H_5 \\ CH_3H\diagdown_N\diagup H_2 \\ \cdot \\ NO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H_2 \\ H_2\diagup\diagdown HC_2H_5 \\ CH_3H\diagdown_N\diagup H_2 \\ \cdot \\ NH_2 \end{array}$$

aus Nitroso-s-Trimethylpiperidin → s-Trimethylpiperylhydrazin

$$\begin{array}{c} HCH_3 \\ H_2\diagup\diagdown H_2 \\ CH_3H\diagdown_N\diagup HCH_3 \\ \cdot \\ NO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HCH_3 \\ H_2\diagup\diagdown H_2 \\ CH_3H\diagdown_N\diagup HCH_3 \\ \cdot \\ NH_2 \end{array}.$$

Diese Untersuchungen sind eine Fortsetzung der in der Z. Elektroch. **2**. 578 (1896) veröffentlichten Arbeiten (dieses Jahrb. **3**. 312).

Im Jahre 1898 hat W. Löb in der Z. Elektroch. **4**. 434 (dieses Jahrb. **5**. 432) Versuche über die elektrolytische Reduktion einer Mischung von p-Nitrotuol und Formaldehyd in alkoholisch-salzsaurer Lösung an Bleikathoden veröffentlicht. Es wurden aus p-Nitrotoluol zwei Körper erhalten, p-Dimethyltoluidin und eine feste, vorläufig als Dimethylenditoluidin angesprochene Substanz. Der Reduktionsvorgang wurde durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow{3H_2} CH_3C_6H_4NH_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

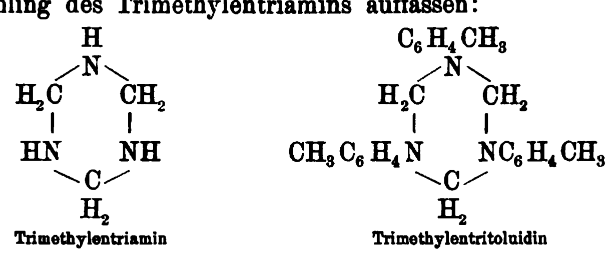
$$2CH_3C_6H_4NH_2 + 2CH_2O$$
$$= CH_3C_6H_4N{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}NC_6H_4CH_3 + 2H_2O \quad . \; . \quad (2)$$

$$CH_3C_6H_4N{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}NC_6H_4CH_3 + 2H_2$$
$$= CH_3C_6H_4N{<}^{CH_3}_{CH_3} + CH_3C_6H_4NH_2 \quad . \; . \; . \quad (3)$$

Die Annahme, daß das feste Reduktionsprodukt ein Dimethylenditoluidin sein könnte, stützte sich auf die Angaben von Wellington und Tollens (Ber. **18**. 3302 [1885]) und Grünhagen (Ann. **256**. 288 [1889]), sowie auf den Nachweis, daß eine aus Formaldehyd und p-Toluidin leicht erhältliche Base sowohl identisch mit dem Grünhagenschen Dimethylenditoluidin als auch mit der Löbschen elektrolytisch gewonnenen Base erschien.

Eine zuerst übersehene Arbeit Troegers (J. prakt. Chem. **36**. 236 [1887]) über die Einwirkung von nascierendem Formaldehyd auf p-Toluidin ließ jedoch die Richtigkeit dieser Annahme als fraglich erscheinen. Troeger hatte seiner, möglicherweise mit dem elektrolytischen Dimethylenditoluidin identischen Base eine ganz abwei-

chende Konstitution $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4N = CH \\ CH_3 \cdot C_6H_4N = CH \end{matrix} \!\!>\! CH_2$ zugeschrieben, welche die Entstehung von Dimethyltoluidin unerklärlich ließ. E. Göcke hat nun auf Veranlassung von W. Löb, um eine Entscheidung herbeizuführen, sämtliche Angaben nachgeprüft und auch die von Eberhardt und Welter (Ber. **27**. 1805 [1894]) sowie von Eibner (Ann. **302**. 335, 351 [1898]) aus p-Toluidin und Formaldehyd gewonnene und als Trimethylentritoluidin angesprochene Base mit in Betracht gezogen. Die Prüfung ergab eine volle Bestätigung der Angaben von W. Löb und die Identität des Dimethylenditoluidins von Löb mit der Base von Troeger und dem Trimethylentritoluidin von Eberhard, Welter und Eibner. Man wird also das bisher Dimethylenditoluidin genannte Löbsche Reduktionsprodukt als einen Abkömmling des Trimethylentriamins auffassen:



Trimethylentriamin Trimethylentritoluidin

Die Reduktion dürfte dann in folgendem Sinne verlaufen:

$$CH_3C_6H_4N \begin{matrix} \diagup CH_2 - N - C_6H_4CH_3 \\ \qquad\quad > CH_2 \\ \diagdown CH_2 - N - C_6H_4CH_3 \end{matrix} + 2H_2 + H_2O$$

$$= CH_3C_6H_4N \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 2CH_3C_6H_4NH_2 + CH_2O.$$

Dimethyltoluidin

Der bei der Reduktion im Überschuß vorhandene Formaldehyd wird auf die vereinigten oder getrennten Toluidin- und Formaldehydmoll., welche durch die Reduktion entstehen, weiter einwirken, so daß ein Gemenge von Dimethyltoluidin und Trimethylentritoluidin entsteht.

Das D. R. P. Nr. 127727 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Z. Elektroch. **8**. 217 [1902]; W. Löb, Z. Elektroch. **7**. 337 [1900]; dieses Jahrb. **9**. 592) beschreibt die Darst. von Azoxybenzol durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol, welches in wäss. Natronlauge aufgeschwemmt ist, unter Benutzung einer Kathode von großer und einer Anode von kleiner Oberfläche und Verzicht auf ein Diaphragma. Arbeitet man nach dem D. R. P. Nr. 141535 (1902) derselben Firma unter den obigen Bedingungen, jedoch bei hoher Temp. — 105° bis 115° —, so bleibt die Reduktion nicht beim

Azoxybenzol stehen, sondern liefert als Hauptprodukt Azobenzol neben geringen Mengen von Azoxybenzol, Hydrazobenzol und Anilin.

Durch Reduktion des Acetylacetondioxims, einmal mit Na in siedendem Alkohol, das andere Mal mit Na-Amalgam in Essigsäure bei Zimmerwärme haben Harries und Haga (Ber. **31**. 550 [1898]; **32**. 1191 [1899]) zwei stereoisomere Diaminopentane erhalten:

$$CH_3 \cdot C(=NOH) \cdot CH_2 \cdot C(=NOH) \cdot CH_3 + 6H$$
$$= 2H_2O + CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3.$$

J. Tafel und E. Pfeffermann (Ber. **36**. 219—224 [1903]) ist es durch elektrolytische Reduktion gelungen, das Acetylacetondioxim vorwiegend in Dimethylpyrrazolidin überzuführen

$$CH_3 \cdot C(=NOH) \cdot CH_2 \cdot C(=NOH) \cdot CH_3 + 4H$$
$$= 2H_2O + CH_3 \cdot \underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3$$

und so den ersten bekannten Vertreter der Pyrrazolidine der Fettreihe zu gewinnen. Die Reduktion im offenen App. (Ber. **33**. 2216 [1900]) wird mit einer Lsg. von 35 g Dioxim in 350 ccm 30 proz. Schwefelsäure in einem bleiernen Kathodenbecher von 98 mm Durchmesser bei eingestellter Anodenzelle von 75 mm Durchmesser mit 41,5 Amp. bei 2—5° ausgeführt und 3 Stunden lang im Gange erhalten. Die klare, farblose Reduktionsflüssigkeit wird zuerst unter Erwärmen mit 200 g Baryumkarbonat digeriert, filtriert und das Filtrat mit Barythydrat auf Methylorange eben neutralisiert. Es reagiert dann auf Lackmus deutlich sauer und enthält reichlich Sulfat. Nach wiederholter Filtration wird die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockene gebracht und die zurückbleibende Salzmasse in möglichst wenig heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten kristallisiert dann fast reines Dimethylpyrrazolidinsulfat aus (24 g), während ein kleinerer Teil desselben neben Diaminopentansulfat in Lsg. bleibt. Zur Darstellung der freien Base wird 1 Teil umkristallisiertes Sulfat in 1 Teil heißem Wasser gelöst, mit 3 Teilen gepulvertem Kali versetzt, destilliert und das Destillat zuerst mit Kali, dann mit Baryumoxyd entwässert. Die wasserfreie Base wird vom Baryt zweckmäßig im Vakuum abdestilliert. 15 g Sulfat liefern so 5 g Dimethylpyrrazolidin.

Dimethylpyrrazolidin ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von schwach ammoniakalischem Geruch. Es siedet unter 13,5 mm Druck bei 40—41° und erstarrt bei -6 bis -7°; mit Salzsäure bildet es Nebel und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Die wäss. Lsg. reagiert kräftig alkalisch und reduziert Silberlsg. unter Spiegelbildung. Die Base ist zweisäurig und die Salze mit 2 Äquivalenten Säure reagieren auf Lackmus stark, auf Methylorange ganz schwach sauer.

F. H. Lees und F. Shedden berichten in Proceedings Chem. Soc. **19.** 132 [1903] über die elektrochemische Reduktion von Pheno- und Naphtomorpholonen in schwefelsaurer Lsg. Aus den drei untersuchten Morpholonen entstehen hierbei nur untergeordnet die entsprechenden Morpholine:

$$C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ N\cdot CO\end{matrix} + 4H = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ N\cdot CH_2\end{matrix};$$

in der Hauptsache wird der Morpholinring gesprengt:

$$C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ N\cdot CO\end{matrix} + 2H + C_6H_4\begin{matrix}OH\\ N\cdot COCH_3\end{matrix}.$$

Phenomorpholon $C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ NH\cdot CO\end{matrix}$ liefert als Endprodukte der elektrochemischen Reduktion Acetyl-o-Aminophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH\\ NH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$, Äthyl-o-Aminophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH\\ NH\cdot CH_2\cdot CH_3\end{matrix}$ und Isoacetyl-o-Aminophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH\\ N=C(OH)\cdot CH_3\end{matrix}$; diese Substanz kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei 190° unter H_2O-Abspaltung und Bildung von Äthenylaminophenol $C_6H_4\begin{matrix}O\\ N\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_3$.

Aus N-Methylphenomorpholon $C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ N(CH_3)\cdot CO\end{matrix}$ entsteht neben N-Acetylmethyl-o-Aminophenol $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ N(CH_3)(CO\cdot CH_3)\end{matrix}$ und N-Methyläthyl-o-Aminophenol $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ N(CH_3)(CH_2\cdot CH_3)\end{matrix}$ das schon von Knorr (Ber. **22.** 2081 [1889]) beschriebene N-Methylphenomorpholin $C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$.

N-Methyl-β-Naphtomorpholon gibt N-Methyläthyl-α-Amino-β-Naphtol und N-Methyl-β-Naphtomorpholin

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ N(CH_3)\cdot CO\end{matrix} \rightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\ N(CH_3)(CH_2\cdot CH_3)\end{matrix},\quad \rightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}.$$

A. **Binz** beschäftigt sich seit längerer Zeit, zum Teil in Gemeinschaft mit Anderen, theoretisch und praktisch mit der **Reduktion von Indigo** durch Zink in alkalischer Fl. und hat versucht, seine Beobachtungen vom chemischen und elektrochemischen Standpunkte aus zu erklären. (Z. Elektroch. **5**. 5, 103 [1898]. **6**. 261 [1899]; J. pr. Chem. **63**. 497—516 [1901].) F. **Haber** vertritt eine andere Auffassung dieser Reduktionsvorgänge, welche aber **Binz**, da er die Reduktionsvergänge von Indigo durch Wasserstoff bisher für unbewiesen hält, nicht anerkennt. Die Diskussion hierüber (Z. Elektroch. **9**. 599, 804, 607 [1903] hat sich zu einer Polemik verschärft, die hier im Auszug nicht wiedergegeben werden kann.

C. **Marie** berichtet (C. r. **136**. 1331 [1903]; Z. Elektroch. **9**. 633) über die **elektrolytische Reduktion ungesättigter Säuren**. Ungesättigte Säuren lassen sich bei Zimmerwärme in saurer Lsg. an einer Hg-Kathode in die entsprechenden gesättigten Säuren umwandeln. Ein besonderer Kathodenraum ist hierbei nicht unbedingt nötig, da die anodische Oxydation sich in mäßigen Grenzen hält.

So liefert eine wäss., mit Natronlauge halb neutralisierte Lsg. von **Akonitsäure** bei einer Stromdichte von 2 Amp./qdm und der doppelten Stromzufuhr, als theoretisch erforderlich, 60% der berechneten Ausbeute an **Tricarballylsäure**:

$$\begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ C \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} .$$

Zur Reingewinnung der Tricarballylsäure läßt sich der Umstand benutzen, daß ihr Kupfersalz in schwach essigsaurem Wasser unlöslich, das der Akonitsäure dagegen löslich ist.

Unter den nämlichen Bedingungen liefert **Zimmtsäure** fast quantitativ **Hydrozimmtsäure**:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH + 2H = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Die anodische Oxydation läßt sich ausschalten, wenn man den Boden eines weiten Gefäßes (Dialysator) durch eine poröse Wand bildet, darauf eine Schicht Hg und darüber die zu reduzierende Lsg. gießt und dann das Gefäß in eine weite Schale einhängt, welche Natronlauge und die Anode enthält, während das Hg Kathode wird. Das zur Reduktion dienende Na-Amalgam wird stetig durch den Strom neu erzeugt und die beschriebene Vorrichtung dürfte überhaupt für Reduktion mit Na-Amalgam sich eignen.

Nach dem D.R.P. Nr. 140318 [1900] von J. O'Brien Gunn soll die bekannte Darstellung von Mannit aus Glukose:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,H = C_6H_{14}O_6$$

technisch vorteilhaft möglich sein auf dem Wege der kathodischen Reduktion einer wäss. Glukoselsg. unter Anwendung eines Diaphragmas.

Das D. R. P. Nr. 143197 [1902] von P. Knudsen betrifft ein „Verfahren zur Darstellung von Aminbasen der fetten und aromatischen Reihe aus den Kondensationsprodukten fetter oder aromatischer Aldehyde mit Ammoniak oder Aminen durch Reduktion, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Kondensationsprodukte unter Kühlung in Schwefelsäure löst und die Lsg. elektrolytisch reduziert". Nachdem die Kondensationsprodukte bei annähernd 0^0 in 50proz. Schwefelsäure gelöst sind, werden sie bei derselben Temp. unter Benutzung einer Tonzelle als Anodenraum und mäßig verd. Schwefelsäure als Anodenfl. an Kathoden aus Kupfer, Nickel, Quecksilber oder — meist am zweckmäßigsten — Blei reduziert. Unter den ausführlich beschriebenen Beispielen findet sich die Darstellung von Äthylamin $C_2H_5NH_2$ aus Äthylidenimin $C_6H_{15}N_3$, von Methylamin CH_3NH_2 aus Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$, von Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ aus Hydrobenzamid $(C_6H_5 \cdot CH = N)_2CH \cdot C_6H_5$, von Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$ aus Anhydroformaldehydanilin $(CH_2 = NC_6H_5)_3$, von Methyläthylamin $C_2H_5NHCH_3$ aus dem Kondensationsprodukt von Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ mit Methylamin CH_3NH_2 und von Methylbenzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2NHCH_3$ aus dem Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit Methylamin.

C. F. Boehringer & Söhne, D.R.P. Nr. 141346 (1902), Verfahren zur Darstellung von Aminen aus Oximen. Im Kathodenraum werden in mäßig verd. Schwefelsäure gelöste Oxime an einer Kathode aus präpariertem Blei oder aus Quecksilber zu den entsprechenden Aminen reduziert. So liefert Acetoxim Isopropylamin:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C = NOH + 4H = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH \cdot NH_2;$$

Benzaldoxim Benzylamin: $C_6H_5 \cdot CH = NOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$;
Benzophenonoxim Benzhydrylamin:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C = NOH \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH \cdot NH_2;$$

Kampferoxim Bornylamin:

$$\begin{array}{ccccc}CH_2 & — & CH & — & CH_2\\ | & & | & & |\\ | & & CH_3 \cdot C \cdot CH_3 & & |\\ | & & | & & |\\ CH_2 & — & C & — & C = NOH\\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccccc}CH_2 & — & CH & — & CH_2\\ | & & | & & |\\ | & & CH_3 \cdot C \cdot CH_3 & & |\\ | & & | & & |\\ CH_2 & — & C & — & CH_2 \cdot NH_2.\\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

Kalle & Co. beschreiben im D.R.P. Nr. 129165 die Abspaltung der Sulfongruppe aus der Sulfoanthranilsäure $C_6H_3(NH_2)(COOH)(SO_3H)$ behufs Gewinnung von Anthranilsäure $C_6H_4(NH_2)(COOH)$ durch Behandlung mit Na-Amalgam. Nach dem D.R.P. Nr. 146716 (1902) derselben Firma gelingt die Darst. der Anthranilsäure auch durch Elektrolyse einer neutralen oder schwach sauren Lsg. der Sulfoanthranilsäure unter Benützung einer Hg-Kathode.

Die elektrochemische Oxydation von Kohlenstoffverbindungen hat im Berichtsjahr nur geringe wissenschaftliche und anscheinend gar keine technischen Fortschritte zu verzeichnen. Jedenfalls liegen keinerlei neue Beobachtungen von einschneidender Bedeutung vor.

J. Šebor (Z. Elektroch. 9. 370—373 [1903]) hat, angeregt durch eine Bemerkung in der Elektrometallurgie von Borchers, daß aromatische Sulfonsäure als anodische Depolarisatoren dienen können, Versuche in dieser Richtung mit der p-Toluolsulfonsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ angestellt. Diese Säure wurde gewählt, da sie einerseits die zugänglichste und einfachste aromatische Sulfosäure mit einer oxydierbaren Alkylgruppe ist, anderseits aber auch die Isolation der etwa gebildeten p-Sulfobenzoësäure, wegen der geringen Lsl. des sauren Baryumsalzes keine Schwierigkeiten bietet. Von der Isolation der etwa entstehenden Übergangsoxydationsstufen wurde vorderhand abgesehen.

Bei den Versuchen, die in verd. Schwefelsäure ausgeführt wurden, kamen als Anoden nur Platin und Blei in Betracht. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß der nicht verbrauchte Sauerstoff aufgefangen und mit dem im Knallgasvoltameter entwickelten verglichen werden konnte.

Als Anodenraum diente eine Tonzelle mit gasdicht abgeschlossenem Rührer und einer Anode aus Pt-Blech von 43 qcm Oberfläche. Folgende Tabellen enthalten die Versuchsergebnisse:

I. 8,6 g Toluolsulfosäure in 100 ccm 20 proz. Schwefelsäure.

20° C.			50° C.			80° C.		
Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %
0,012	2,6	0	0,012	2,5	5,1	0,014	2,4	19,7
0,043	2,9	0	0,043	2,7	5,6	0,043	2,6	15,0
0.068	3,2	0,4	0,068	2,9	3,1	0,068	2,7	11,7

2. 17,2 g Toluolsulfosäure in 100 ccm 20 proz. Schwefelsäure.

20° C.			50° C.			80° C.		
Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %
0,012	2,4	0	0,012	2,4	0	0,012	2,5	19,4
0,043	3,4	0	0,043	3,0	3,4	0,043	2,7	17,8
0,065	3,5	0,8	0,064	3,4	5,9	0,066	3,0	12,5

3. 17,2 g Toluolsulfosäure in 100 ccm 10 proz. Schwefelsäure.

20° C.			50° C.			80° C.		
Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %
0,012	2,4	0	0,012	2,5	1,7	0,012	2,4	3,9
0,043	2,8	2,2	0,043	2,8	3,1	0,043	2,7	12,0
0,068	2,1	3,6	0,062	4,4	4,4	0,066	2,8	13,6

In allen Versuchsreihen wurde gerührt. Wie man sieht, nimmt der Sauerstoffverbrauch mit der Temp. zu, bleibt aber immerhin stets ziemlich gering, so daß an eine praktische Oxydation an Platinanoden kaum zu denken ist. Da nun, wie bekannt, an Bleianoden mit Superoxydschicht die Oxydationen besser zu verlaufen pflegen, wurden weitere Versuche mit diesen angestellt.

Die Anode, ein dickes Bleiblech, dessen beiderseitige Oberfläche 80 qcm betrug und auch ausgenutzt wurde, wurde so lange formiert, bis die Menge des an ihr entwickelten Sauerstoffs der im Knallgasvoltameter gleichkam.

Zuerst wurde der Sauerstoffverbrauch in einer Lsg. von 17,2 g Toluolsulfosäure in 100 ccm 10 proz. Schwefelsäure bei versch. Stromdichten bestimmt. Die Temp. betrug 65—67° C., gerührt wurde mäßig. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsresultate wieder:

Stromstärke Amp.	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Sauerstoffverbrauch %
0,75	0,009	2,05	72,6
1,5	0,019	2,1	74,6
2,0	0,026	2,25	77,9
3,0	0,037	2,4	80,3

Nach diesen Resultaten steigt also die Oxydation mit der Stromdichte; um folglich eine möglichst große Stromausbeute zu erhalten, ist es angezeigt, mit hohen Stromdichten zu arbeiten.

Behufs Feststellung der Ausbeute an Oxydationsprodukt wurden einige Dauerversuche durchgeführt. Hierbei schwankte die Temp. zwischen 50° und 70°; der Sauerstoffverbrauch ist aus den Kurven

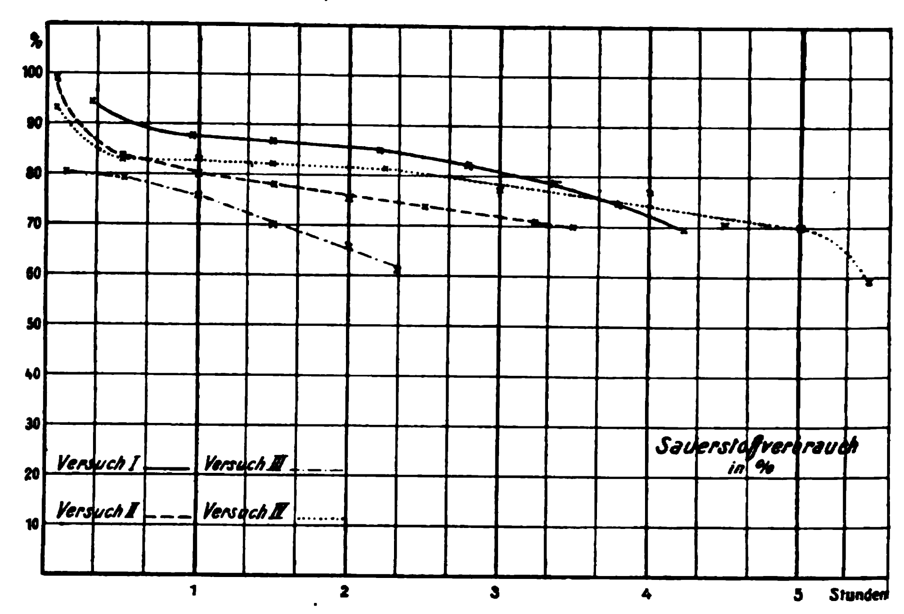


Fig. 108.

in Fig. 108, die sonstigen Versuchsergebnisse und Bedingungen aus folgender Tabelle zu entnehmen:

Versuch	Anodenflüssigkeit	Stromdichte auf 1 qcm	Stromzufuhr in Amp.-St.	Ausbeute an Sulfobenzoësäure in °/₀ der berechneten Menge
I	7,0 g Toluolsulfonsäure in 100 ccm 20 proz. Schwefelsäure	0,037 A	13,5	34,3
II	8,6 g Totuolsulfonsäure in 100 ccm 10 proz. Schwefelsäure . . .	0,037 A	11,3	28,0
III	8,6 g Toluolsulfonsäure in 100 ccm 20 proz. Schwefelsäure . . .	0,060 A	11,2	32,0
IV	17,2 g Toluolsulfonsäure in 100 ccm 20 proz. Schwefelsäure	0,060 A	26,4	20,0

Aus den angeführten Werten ist zu ersehen, daß nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des verbrauchten Sauerstoffs für die Oxydation zu Sulfobenzoësäure

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + 3O = H_2O + COOH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$$

Verwendung findet; der übrige Sauerstoff wird, wie besondere Versuche zeigen, hauptsächlich dazu verbraucht, die p-Sulfobenzoësäure

völlig zu CO_2, H_2O und H_2SO_4 zu oxydieren. Es kann also eine Zunahme der Sulfobenzoësäure nur bis zu einem gewissen Maximum stattfinden; ist dieses erreicht, wird sowohl die Sulfobenzoësäure, als auch die Toluolsulfosäure gleichmäßig oxydiert, so daß dann eine Abnahme beider eintreten muß.

Die Befunde dieser Untersuchung stimmen sehr wohl überein mit den Beobachtungen von Panchaud de Bottens bei der elektrolytischen Oxydation von Naphtalin (Z. Elektroch. 8. 673 (1902); Jahrb. 9. 621) und von H. Labhardt und R. Zschoche bei der Oxydation von p-Toluylsäure (Z. Elektroch. 8. 93 [1902]; Jahrb. 9. 606).

A. G. Perkin und F. M. Perkin berichten (Proceedings Chem. Soc. 19. 58 [1903]), daß die Darstellung des Purpurogallins $C_{11}H_8O_5$ aus Pyrogallol besser als auf den bisher bekannten Wegen durch die elektrochemische Oxydation gelingt. Kathode aus Blei oder Graphit; rotierende Anode aus Platiniridium; Elektrolyt: 28 g Pyrogallol, 10 ccm 1-n. Schwefelsäure, 50 g Natriumsulfat, 500 ccm Wasser. Ausbeute bis zu 45% der berechneten Menge an Purpurogallin. Gallussäure liefert ein ähnliches Produkt, vermutlich Purpurogallinkarbonsäure $C_{11}H_7O_5 \cdot COOH$.

H. Abbott (J. Physic. Chem. 7. 84—91 [1903]) hat durch Versuche die günstigsten Bedingungen für die elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Aceton festgestellt. Er empfiehlt als Kathodenfl. Sodalsg., als Anodenfl. eine Mischung von 6 g wasserfreier Soda, 10 g Jodkalium und 100 ccm Wasser, der 5,5 ccm Aceton zugesetzt wird, das in Mengen von je 0,5 ccm von 10 zu 10 Minuten eingetragen wird; die Stromdichte soll nicht über 1,35 Amp./qdm, die Temp. 75° betragen. Für die Umsetzung wird die Gleichung gegeben:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 6J + H_2O = CHJ_3 + CH_3 \cdot COOH + 3HJ.$$

Vgl. auch P. Coughlin, Jahrb. 8. 618.

3. Anderweitige Verwendungen des elektrischen Stromes auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Hier ist ausschließlich über pyrogenetische Untersuchungen zu berichten.

W. Löb hat seine früheren Versuche über die pyrogene Zers. des Chloroforms (Z. Elektroch. 7. 903 [1901]; Jahrb. 8. 619—628) weitergeführt. Damals wurde das folgende Zers-schema gegeben, in dem die beständigen Endprodukte fett gedruckt sind und durch

die Pfeile die Richtung und die mögliche Umkehrbarkeit der Rkk. ausgedrückt ist:

$$
\begin{array}{l}
CCl_3H \longrightarrow CCl_2 + HCl \\
\quad\quad\quad\quad\quad \downarrow \\
\quad\quad\quad\quad C_2Cl_4 \leftrightarrow C_2Cl_6 \\
\quad\quad\quad\quad\quad \downarrow \quad\quad \nearrow\!\!\swarrow \\
\quad\quad\quad\quad C_2Cl_2 + Cl_2 \\
\quad\quad\quad\quad\quad \downarrow \\
\quad\quad\quad\quad C_6Cl_6.
\end{array}
$$

Das Dichlormethylen C_2Cl_2 konnte nicht gefaßt, sondern nur aus besonderen Rkk. sein vorübergehendes Auftreten erschlossen werden.

Zur weiteren Behandlung der Frage, ob Substitutionprodukte des Methylens durch pyrogene Rkk. erhältlich sind, wurden Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es war denkbar, daß Disss. von der Form:

I. $C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5{\cdot}C{\cdot}H + HCl$,

II. $C_6H_5CHCl_2 \rightarrow C_6H_5{\cdot}C{\cdot}Cl + HCl$ oder $C_6H_5{\cdot}C{\cdot}H + Cl_2$,

III. $C_6H_5CCl_3 \rightarrow C_6H_5{\cdot}C{\cdot}Cl + Cl_2$,

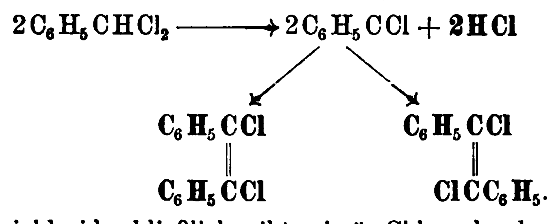
nach den am Chloroform gewonnenen Erfahrungen sich experimentell nachweisen ließen, da nach Gombergs Arbeiten über den dreiwertigen Kohlenstoff auch den phenylsubstituierten Methylenderivaten eine größere Beständigkeit eigen sein konnte, als dem Dichlormethylen.

Die Erwartung, daß die drei Phenylchlormethane bei der pyrogenen Zers. sich dem Chloroform analog verhalten würden, wurde durchaus bestätigt. In allen Fällen tritt zunächst eine Diss. in eine dem Dichlormethylen bei dem Chloroform entsprechende Methylenverbindung und Salzsäure oder Chlor ein. Die intermediär entstehenden Methylenverbindungen unterliegen dann weiter Polymerisations- oder Additionsrkk., die sie in beständige Produkte überführen.

So entsteht aus dem Benzylchlorid unter Salzsäureabspaltung Stilben:

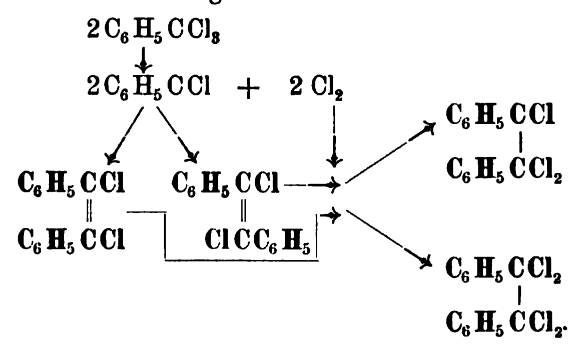
$$
\begin{array}{l}
2C_6H_5CH_2Cl \rightarrow 2C_6H_5CH + 2HCl \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \downarrow \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5CH \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_4CH.
\end{array}
$$

Benzalchlorid spaltet gleichfalls Salzsäure, kein Chlor, ab und es resultiert ein Gemisch von α- und β-Tolandichlorid:



Benzotrichlorid schließlich gibt primär Chlor ab, das aber nicht entweicht, sondern von den Tolandichloriden unter Bildung zweier Additionsprodukte aufgenommen wird. Das in geringerer Menge auftretende ist das Tolantetrachlorid, das Hauptprodukt ist eine Verbindung, welche von **Blank** als Ditolanhexachlorid bereits beschrieben ist (Ann. **248**. 28 [1888]), von **Löb** aber als eine Verbindung mit einem dreiwertigen Kohlenstoffatom, als Tolantrichlorid, aufgefaßt wird:

Die Gründe dafür (Rkk., Schmelzpunkt, Mol-gewichtsbestimmung) finden sich Ber. **36**. 3063 (1903). Das Zers-bild des Benzotrichlorides wird so das folgende:



Daß das Tolantrichlorid durch direkte Addition von Chlor an die Dichloride entsteht, ist schon von **Blank** (für sein Ditolanhexachlorid) konstatiert worden. Außerdem aber tritt das Tetrachlorid mit den Dichloriden, wie derselbe Forscher fand, leicht unter Bildung des gleichen Körpers in Rk.

Ebensowenig, wie das Dichlormethylen bei den Versuchen mit Chloroform, gelang es bei diesen Rkk., das Phenylmethylen oder das Chlorphenylmethylen zu fassen.

Die Versuchsanordnung war die nämliche wie bei der Zers. des Chloroforms; zur Stromzuleitung wurden einfach zwei starke Drähte aus Ni, Cu oder Pt durch den Korkstopfen der Flasche gebohrt, in deren umgebogenen Enden der Glühdraht hing; eine störende Undichtigkeit verursachte diese bequeme Einrichtung nicht.

1. Die Zersetzung des Benzylchlorids. 30 g Benzylchlorid werden unter Verwendung eines Platinglühdrahtes von 0,2 mm Durchmesser und 15 cm Länge der pyrogenen Zers. unterworfen. Das obere Ende des Kühlers steht mit einer Wasserstrahlluftlumpe in Verb., welche durch schwaches Absaugen während des Versuches die salzsauren Dämpfe entfernt, ohne jedoch eine Druckverminderung im App. zu erzeugen. Der Rundkolben mit der Substanz wird auf einem Drahtnetz durch eine Gasflamme geheizt. Nachdem die Fl. in starkes, regelmäßiges Sieden gekommen ist, schaltet man einen Wechselstrom von 110 Volt Spannung zunächst unter Vorschaltung eines starken Wid., welcher ein Erglühen des Platindrahtes verhindert, ein. Allmähliches Verstärken der Intensität führt schnell zu der leicht erkennbaren Zers-temp. Es steigen am Drahte weiße Nebel auf, während sich gleichzeitig ein Kohlenüberzug auf ihm ablagert. Durch weitere Steigerung der Stromstärke, so daß der Stromkreis außer dem Wid. des Glühdrahtes noch 16 Ohm enthält, wird schwache Rotglut erzielt und nunmehr die Zers. 1 bis $1^1/_4$ Stunden durchgeführt. Unter fortwährender Salzsäure-Entw. färbt sich die Fl. tiefbraun. Es empfiehlt sich nicht, den Versuch länger durchzuführen, weil eine allmählich zunehmende Verkohlung die Aufarbeitung des Rkproduktes erschwert. Nach der angegebenen Zeit ist noch unverändertes Benzylchlorid reichlich vorhanden, doch erstarrt der Kolbeninhalt beim Abkühlen bereits kristallinisch. Er wird mit absolutem Alkohol (200 ccm) am Rückflußkühler ausgekocht, von dem geringen kohligen Rückstand abfiltriert, der Alkohol verdunstet und das Benzylchlorid (12—15 g) unter 15 mm Druck bei 85° bis 100° abdestilliert. Der Fraktionsrückstand (6—8 g) erstarrt alsbald vollständig; aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Blutkohle zweimal umkristallisiert, liefert er reines Stilben in großen, weißen, bei 123° bis 124° schmelzenden Blättern. Aus den Mutterlaugen der Kristallisationen läßt sich durch Verdünnen mit Wasser das noch gelöste Stilben gewinnen. Die Analyse bestätigte die Zus. und die Reinheit der Substanz.

Stilben war fast immer das einzige Rk-produkt; nur in einem Versuche schienen die Fluoreszenz der alkoholischen Lsg. und der Schmelzpunkt der ersten Kristallisation (93—116°) auf das Vorhandensein von Phenanthren hinzuweisen.

2. Die Zersetzung des Benzylidenchlorides. Der Versuch wird mit 25 g Benzalchlorid in gleicher Weise, wie bei Anwendung von Benzylchlorid, durchgeführt. Unter fortwährender Salzsäure-Entw. resultiert nach $1^1/_2$- bis 2stündiger Dauer eine braune, dicke, von Kohlenpartikelchen durchsetzte Fl., die noch heiß in einen

Fraktionskolben umgefüllt wird. Die dem Kolben anhaftenden Reste werden mit Äther ausgespült, und der letztere verdunstet. Sodann entfernt man zunächst bei gewöhnlicher Temp. unter 15 mm Druck den größten Teil der gelösten Salzsäure, die bei dem Destillationsprozeß leicht Überschäumen veranlaßt und fraktioniert den Kolbeninhalt aus einem Paraffinbad gleichfalls unter 15 mm Druck. Bei 95—100° destilliert unverändertes Benzalchlorid (7—7,5 g) über; bei 170—180° ein Gemisch von α- und β-Tolandichlorid (8—10 g). Zurück bleibt eine geringe Menge einer braunen, sehr hoch siedenden, in Benzol llsl., in Alkohol und Äther sehr schwer lsl. Substanz, die — jedenfalls ein sehr kompliziertes Zers-produkt — nicht weiter untersucht wurde.

Das bei Abkühlung kristallisierende Gemenge der Dichloride wird mit etwa 50 ccm absolutem Alkohol verrieben, wobei das β-Tolandichlorid sich löst, das α-Tolandichlorid zum größten Teil ungelöst zurückbleibt. Einmalige Kristallisation des letzteren liefert reine Substanz in wohlausgebildeten, glänzenden Blättern, welche scharf bei 143° schmelzen.

Das den β-Körper enthaltende Filtrat wird, vereinigt mit der Mutterlauge der Kristallisation des α-Dichlorides, auf etwa 50 ccm eingedampft und abgekühlt. Dabei kristallisiert ein Gemisch der beiden Dichloride, jedoch das α-Dichlorid noch vorwiegend, aus. Das Filtrat dieser Kristallisation, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, und bis zur klaren Lsg. wieder erwärmt, ergibt bei starker Abkühlung den β-Körper meistens sogleich rein in langen, weißen Nadeln, die bei 63° schmelzen. Ihr Filtrat liefert bei weiterem Zusatz von Wasser den Rest den β-Dichlorides.

Das soeben erwähnte, bei der Destillation resultierende Gemenge der beiden Dichloride besteht zu etwa $^2/_3$ aus dem β- und $^1/_3$ aus dem α-Körper.

3. Die Zersetzung des Benzotrichlorids. Auch die pyrogene Zers. des Benzotrichlorides wird in der geschilderten Anordnung durchgeführt. Da hier die Rk. stürmischer vor sich geht, wie in den beiden ersten Fällen, so ist ein sehr langsames Verstärken der Stromstärke angebracht. Nach etwa einer Viertelstunde kann man die Intensität auf das Maximum (äußerer Wid. gleich 16 Ohm) steigern. Die Zers. verläuft ohne Chlor-, aber mit ganz schwacher Salzsäure-Entw.

Bei Anwendung von 30 g Substanz unterbricht man zweckmäßig den Versuch nach zwei Stunden. Die tiefbraune, beim Abkühlen teilweise erstarrende Fl. wird noch warm und mit Hilfe von

Äther in den Fraktionskolben gebracht. Die Verwendung von Alkohol ist zu vermeiden, da die unter den Zers-produkten befindlichen Substanzen Tolandichlorid und Tolantetrachlorid beim Erwärmen mit Alkohol in Rk. treten. Unter einem Druck von 15 mm destillieren bei 100° bis 120° etwa 12 g Benzotrichlorid, bei 170° bis 190° etwa 1,3 g, bei 200g bis 225 g die Hauptmenge des Rk-produktes 5,5—6 g, über, während ein brauner Rückstand von etwa 6 g im Fraktionskolben bleibt. Außer dem Benzotrichlorid werden die einzelnen Anteile alsbald fest.

Das bei 170° bis 190° erhaltene Destillat (1,3 g) bildet ein Gemisch von α- und β-Tolandichlorid und Tolantrichlorid. Der β-Körper wird durch 5 ccm Alkohol bei Zimmertemp. in Lsg. gebracht; das ungelöste, aus wenig Alkohol kristallisiert, liefert eine bei 142° bis 148° schmelzende Kristallisation, die ein Gemenge des α-Dichlorides mit dem Trichlorid darstellt. Bei den ähnlichen Lsg-verhältnissen der beiden Körper ist bei so kleinen Substanzmengen eine vollkommene Trennung schwer durchführbar; jedoch sieht man unter dem Mikroskop deutlich die charakteristischen Blätter des α-Dichlorides neben den derben Kristallen des Trichlorides. Das den β-Körper enthaltende alkoholische Filtrat gibt, auf die Hälfte eingedampft, noch wenig, fast reines α-Tolandichlorid (Schmelzpunkt 140° bis 143°); in seinem Filtrat erzeugt Wasser eine milchige Fällung, welche ausgeäthert wird. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt das β-Tolandichlorid (etwa 0,2 g) als Öl, das, wie bei dem Versuche mit Benzotrichlorid geschildert, in die kristallinische Form gebracht wird.

Das Hauptprodukt der Rk., der bei 200° bis 225° übergehende Anteil, wird sofort aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die bei der Abkühlung des Alkohols reichlich ausfallenden Kristalle schmelzen bei 150° bis 151°, und erweisen sich durch Analyse und alle Eigenschaften als identisch mit der von Blank als Ditolanhexachlorid beschriebenen Verb., welche Löb als Tolantrichlorid ansieht.

Aus dem Filtrat der letzteren Kristallisation werden durch Einengen des Alkohols und Verd. mit Wasser noch weitere kristallinische Absch. hervorgerufen, die, bei 146° bis 151° schmelzend noch etwas α-Tolandichlorid enthalten; durch wiederholte Kristallisation gelingt es leicht, das letztere zu entfernen.

Der braune Destillationsrückstand läßt beim Auskochen mit 200 ccm Alkohol 2,5 g dunkles Harz ungelöst; das gelbbraun gefärbte Filtrat wird durch Behandlung mit Blutkohle fast entfärbt. Beim Abkühlen scheidet sich zunächst noch etwas Harz ab. Man filtriert,

destilliert sodann den Alkohol vollständig ab und reibt den noch immer sirupösen Rückstand mit wenig kaltem Petroläther an. Dabei bleibt das Tolantetrachlorid als rein weißer Körper zurück, der sogleich bei 158°—160° schmilzt und durch einmalige Kristallisation aus Alkohol in schimmernden Blättchen mit dem richtigen Schmelzpunkt 163° erhalten wird. Die Ausbeute an reinem Tetrachlorid ist gering, nur etwa 0,3—0,5 g, doch hat sich sicherlich mindestens 1 g gebildet.

Aus dem in Alkohol unlsl. Harze konnten keine reinen Substanzen isoliert werden. In ihm liegen zweifellos Zersetzungsprodukte vor, die zum Teil mit dem Auftreten von Salzsäure während der Rk. zusammenhängen. Denn das Tolantrichlorid unterliegt schon bei seiner Siedetemp. einer Zers., die zur Bildung der Dichloride, von Salzsäure und komplizierten Substanzen führt, wie bereits Blank an seinem Ditolanhexachlorid gefunden hat.

Unterwirft man ein Gemisch von Benzotrichlorid und Wasser (20 g Benzotrichlorid, 100 g Wasser) der pyrogenen Zers. in gleicher Form, so treten die Tolandichloride, das Tri- und Tetrachlorid sehr an Menge zurück, ohne jedoch bei einstündiger Versuchsdauer ganz zu verschwinden. Beim Abkühlen erstarrt die Rkfl. zu einem Kristallbrei von Benzoësäure. Führt man aber mit dem stark nach Benzaldehyd riechenden Gemisch eine Wasserdampfdestillation aus, so gehen zunächst beträchtliche Mengen (etwa 3 g) Benzaldehyd über. Freies Chlor tritt nicht auf, wohl aber reichlich Salzsäure. Das Benzotrichlorid, welches durch Kochen mit Wasser nicht nennenswert angegriffen wird, erleidet also zweifellos zunächst die gleiche Zers., wie bei Fehlen des Wassers. Die Rk. zwischen dem letzteren und dem primären Spaltungsprodukt, dem Phenylchlormethylen, zu Benzaldehyd tritt aber nunmehr in den Vordergrund, da sie offenbar schneller verläuft, als die Polymerisations- und Additionsrkk., wie aus dem Zurückgehen der Tolanderivate ersichtlich ist. Die Benzoësäure erscheint, wie bereits erwähnt, als das Oxydationsprodukt des Benzaldehydes durch das bei der Rk. intermediär entstehende Chlor:

$$C_6H_5COH + Cl_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5COOH + 2HCl.$$

Benzylidenchlorid liefert unter den nämlichen Bedingungen hauptsächlich Benzaldehyd; Benzoësäure entsteht nicht.

Über die direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff beim Betriebe von Bogenlampen in einer Chloratmosphäre hatte W. v. Bolton ausführlich berichtet in Z. Elektroch. 8. 165—170 [1902]. Damals war die Entstehung von Hexachloräthan C_2Cl_6 nachgewiesen, die von Hexachlorbenzol C_6Cl_6 als wahrscheinlich hingestellt

worden. Unter veränderten Versuchsbedingungen ist es jetzt (Z. Elektroch. 9. 209 [1903]) gelungen, zur Analyse ausreichende Mengen von Hexachlorbenzol zu gewinnen. Wird der Flammbogen in einer Chloratmosphäre gebildet, die in einem großen Rezipienten mit Rk- und Kristallisationskammer eingeschlossen ist, so bildet sich schön kristallisiertes Perchloräthan C_2Cl_6. Wird aber die Rk. in einem kleinen Gefäß von etwa 0,5 l Inhalt vorgenommen und werden die gebildeten Chlor-Kohlenstoffverbindungen verhältnismäßig oft und schnell an dem Flammbogen vorbeigeführt, so tritt vollkommene Ringbildung ein, und der resultierende Körper ist Hexachlorbenzol C_6Cl_6. Die Ausbeute bleibt unter allen Umständen sehr bescheiden.

4. Verwendung der Elektrizität in der Zuckerfabrikation, in den Gährungsgewerben und bei der Reinigung und Aufarbeitung organischer Rohprodukte.

Der Inhalt des Am. Pat. Nr. 711375 von A. Baudry, Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften stimmt im wesentlichen überein mit dem D. R. P. Nr. 111324 (1898) von A. Baudry und P. Charitonenko; hierüber ist bereits berichtet im Jahrb. 8. 629 (für 1901).

Über technische Anwendungen der elektrischen Endosmose hat Graf von Schwerin Mitteilungen gemacht (Z. Elektroch. 9. 739—742 [1903]). Es gibt eine Reihe von Stoffen, welche sehr viel Wasser enthalten, deren niedriger Preis aber eine vorteilhafte Trocknung durch künstliche Wärme nicht zuläßt, und bei welchen vermöge ihrer physikalischen Eigenschaften die mechanische Entwässerung auf große Schwierigkeiten stößt; dahin gehört beispielsweise der Torf.

Fein zerkleinerter Torf ist eine schleimige Masse von sehr hohem Wassergehalt — 85% bis 90% Wasser —, welche der mechanischen Entwässerung einen äußerst zähen Wid. entgegensetzt. Leitet man aber durch den schlechtleitenden Brei einen schwachen Strom, so wandert der Torf an die Anode und ein großer Teil des Wassers trennt sich ab; füllt man den Torfbrei in ein Sieb, dessen Boden aus Messingdrahtnetz als Kathode dient und bedeckt ihn mit einem Eisenblech als Anode, so fließt, wenn der Strom geschlossen wird, reichlich klares Wasser ab. Um 1 cbm Wasser zu entfernen, sind durchschnittlich 13—15 Kw.-Std. erforderlich, eine Energie, zu deren Erzeugung etwa $^1/_5$ des gewonnenen Brennmaterials aufgewendet werden muß, während für die Trocknung durch Wärmezufuhr das gesamte Brennmaterial verbraucht würde.

Wenn man den Torfbrei in einen bleiernen Becher einfüllt, ein Rohr aus Zinkblech eintaucht und einen Strom von 2—3 Amp. bei 60—70 Volt so durchleitet, daß das Blei Kathode, das Zink Anode wird, so setzt sich auf dem Zinkrohr eine dichte, ziemlich trockene Torfschicht ab und gleichzeitig erscheint an der Kathode eine Schicht klares Wasser. Genau ebenso verhält sich eine 20proz. Alizarinpaste, ein feiner Tonschlamm; man erzielt binnen sehr kurzer Zeit eine Entwässerung unter Wasser, eine dichte, ziemlich trockene Schicht auf der Anode und völlig klares Wasser an der Kathode. Die elektrische Endosmose ist somit in vielen Fällen ein sehr wirksames Entwässerungsverfahren, das vielfache technische Anwendung erhoffen läßt.

Deutsche Patente.

J. O'Brien Gunn, Mannit aus Glukose. Nr. 140318.

C. F. Boehringer u. Söhne, Amine aus Oximen. Nr. 141346.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Darst. von Azobenzol. Nr. 141535.

B. Knudsen, Amine der fetten und aromatischen Reihe. Nr. 143197.

Kalle & Co., Anthranilsäure aus Sulfoanthranilsäure. Nr. 146716.

Amerikanisches Patent.

A. Baudry, Reinigung von Zuckersäften. Nr. 711375.

Alkalichloridelektrolyse und Bleichapparate.

Nach K. Rensch wurde bereits im September 1902 durch Zirkulare der United Alkali Co. der Fall der Chlorkalkkonvention per Dezember 1902 bekannt.[1] Die Preise in England für Lieferungen im Jahre 1903 gingen von 120 Mk. pro Tonne auf 70 Mk. zurück. Auch in Amerika (die U. S. allein haben nach Eng. Min. J. 1903 vom 3. Januar einen Konsum von 75—80000 t pro Jahr), dem bedeutendsten Absatzgebiet für die deutsche und englische Ausfuhr, gingen die Preise stark zurück. In Österreich betrug der Abschlag 24 Mk. pro Tonne. Die Produktion betrug daselbst[2] in den letzten beiden Jahren 10000 t. In Deutschland bestand die Preisverständigung weiter und die Preislage hat sich nicht wesentlich geändert. Es wird aber eine schwere Schädigung dieser Ind. befürchtet, da im neuen Zolltarif ein ermäßigter Chlorkalkzoll vor-

1) Chemikerz. 1903. 189. 2) Z. angew. Chem. 1903. 216.

gesehen ist. In Rußland ist[1] das Sinken des Chlorkalkpreises von 2,25 Rbl. auf 1,40 Rbl. loco St. Petersburg auf die Errichtung einer neuen elektrischen Fabrik zurückzuführen. Bis 1890 gab es in Rußland keine Chlorkalkfabriken und es wurden über 1/2 Mill. Pud eingeführt[2]. Dann begann Uschkow in Elabuga und stellte bald 400000 Pud dar. 1897 begann der Frankfurter Verein für chemische Industrie die Fabrikation von Chlorkalk. 1896/97 begann Elektron in Simbrowice elektrochemisch mit 1200 PS. zu fabrizieren. 1900 wurden 153000 Pud Chlorkalk und 75000 Pud Ätznatron dargestellt. Die russische Gesellschaft Elektron, welche mit der südrussischen Gesellschaft zur Herst. von Soda in enger Verb. steht, wurde 1899 mit einem Kapital von 1875000 Rbl. in Slawyansk gegründet. Der Verbrauch an Chlorkalk beträgt 750000 Pud jährlich. Die Einfuhr ging von 274000 Pud 1897 auf 123000 Pud 1900 zurück. Über die Chlorkalkind. in Italien s.[3]. Über die Lage der Chlorkalkind. in England machte J. Levinstein Mitteilungen[4], und führt als Grund für die mißliche Lage der Chlorkalkind. die bekannte Tatsache an, daß der Verbrauch an Ätznatron stark im Steigen ist, während der an Chlorkalk beinahe stationär ist. Es muß also unbedingt eine Überproduktion an Chlorkalk eintreten[5].

Als neues Absatzgebiet für Chlorkalk schien sich die Gerstenmalzind. zu eröffnen. Versuche von Cerny und Pestinsky hatten bei Anwendung der Chlorkalkbleiche eine Erhöhung der Keimungsenergie ergeben. Neue Versuche von G. Barth zeigten jedoch, daß das so behandelte Malz einen ranzigen Geschmack annahm, so daß die alte Kalkbehandlung immer noch vorzuziehen ist[6].

Im Anschluß an die im Jahrb. **9**. 636 erwähnte Arbeit von F. Winteler über die Bildung des Chlorkalkes hat eine Diskussion zwischen diesem und F. Foerster stattgefunden, auf welche Ref. verweisen muß[7]. Beiträge zur Theorie der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen lieferten F. Foerster und Erich Müller[8].

D. H. Browne ref. über die Verwendung von Cementbottichen in der Chloridelektrolyse[9]. Die Abhandlung bringt nichts für den Techniker Neues. Das, worauf es wesentlich ankommt, wenn

1) Nach Chemikerz. **1903**. 722.
2) Ebenda 1177.
3) Chemikerz. **1903**. 806.
4) Ebenda 763.
5) Vgl. auch Electroch. a. Metall. **3**. 227.
6) Chemikerz. **1903**. Rep. 44.
7) Z. angew. Chem. **1903**. 32, 134, 253, 324, 417.
8) Z. Elektroch. **9**. 171. 195; vgl. Jahrb. **10**. 456.
9) Electroch. Ind. **1**. 273.

man Cementgefäße haben will, die der Wirkung des Alkalis lange widerstehen sollen, ist nicht betont. Die Wände der Gefäße müssen so glatt gemacht werden, als es nur irgend möglich ist. Auch Schiefer soll sich bei der Alkalichloridelektrolyse gut halten[1].

Über ältere amerikanische Patente der Kochsalzelektrolyse wird Electroch. Ind. **1.** 340 berichtet.

Ein Ref. von Kershaw über die Kochsalzelektrolyse[2] ist nach El. World **41.** 88 unvollständig und bringt nichts Neues. Die von denselben angegebenen Erzeugungskosten für Natron und Chlorkalk sind phantastisch und, da ohne Unterlagen gegeben, gegenstandslos.

Geschäftliche Nachrichten über die englische Electrolytic Alkali Co. s.[3] Über die englische Castner-Kellner Co. s.[4] Über die Ampère-Electroch. Co. s.[5]

Chlorverwertung. Neue Verfahren. P. Askenasy und M. Mugdan[6], Verfahren zur Darstellung und Trennung von Salz- und Schwefelsäure. In einen Rk-turm wird von unten ein Gemisch von Chlor und Pyritgasen eingeleitet, während von oben her über die Füllung des Turmes begrenzte Wassermengen herabrieseln. Bei der kontinuierlichen Nachlieferung der reagierenden Substanzen verläuft die Rk. derartig, daß in dem im oberen Teile des Turmes gebildeten Säuregemische auf seinem Wege nach abwärts die Konz. an Schwefelsäure zu, die an Salzsäure abnimmt, so daß unten eine HCl-freie starke H_2SO_4 abfließt, während oben reine SO_2-freie HCl entweicht, die in bekannter Weise absorbiert wird.

C. Kellner[7], Fabrikation von Holzzellulose mittels Chlor. Chlor wirkt auf die inkrustierenden Stoffe von mit Alkalien oder Kalkmich vorbehandelten Pflanzenstoffen energisch oxydierend ein. Die so entstandenen Chlorverbindd. können leicht ausgewaschen werden.

K. Kaiser, Chlorierung gemischter Erze[8]. Sie werden im Chlorstrom mit Kohle geglüht. Die Metalle gehen in Chloride über, $SiCl_4$ entweicht und wird in Wasser unter Zerfall in SiO_2 und HCl aufgefangen. Durch Elektrolyse der letzteren und der Chlormetalle wird das Chlor zu einer neuen Operation regeneriert.

C. Combes, Verfahren (und Apparat) zur Darstellung von Kohlenstofftetrachlorid[9]. Der Verf. will CCl_4 gewinnen

1) Electroch. Ind. **1.** 295.
2) Lond. Electric. vom 12. Dez. 1902.
3) Lond. Electric. **51.** 1027 und 1067.
4) Ebenda **51.** 188, 230.
5) El. World **41.** 504.
6) Eng. Pat. Nr. 14342 von 1903.
7) Franz. Pat. Nr. 326313.
8) D.R.P. Nr. 142434.
9) Engl. Pat. Nr. 25688 von 1901; Chemikerz. **1903.** 393.

durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf glühende Kohle. Die Rk-produkte CCl_4 und CS_2 werden durch Destillation getrennt, letzteres wird durch bekannte Mittel in S_2Cl_2 zurückverwandelt.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[1] fand, daß die Darstellung von Sulfurylchlorid durch direkte Vereinigung von flüssigem Cl mit flüssiger SO_2 bei Ggw. von die Vereinigung beider Verbb. in Gasform vermittelnden Substanzen sich sehr vereinfachen lasse.

Der Chemischen Fabrik Griesheim Elektron[2] gelang die Darst. von Thionylchlorid bei 75—80° nach der Gleichung $SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$. Der bei der Reaktion gebildete Schwefel wird durch einen passend gewählten Chlorstrom sofort wieder in S_2Cl_2 verwandelt.

Über das Swinburne-Ashcroft-Verfahren s.[3] (Verarbeitung zinkischer Bleierze), über das von Dorsemagen, ebenda 137 (Verarbeitung von Zinkblende mittels Chlor und Reduktion des $ZnCl_2$ gemengt mit CuO mittels CaC_2).

Hypochlorite.

Auch für das Berichtsjahr kann Ref. von einer erheblichen Zunahme des Absatzes an Elektrolyseuren zur Darst. von Bleichlaugen berichten. Insbesondere finden die Appp. der E. A. vorm. Schuckert & Co. wegen der hohen Konz. des in ihnen erzeugten Hypochlorits (20 g Cl im Liter bei nur einmaligem Durchfluß, bei 7 Kw.-St. und einem Salzverbrauch von 5,3 kg per Kilogramm aktives Chlor) in der Textil- und Papierind. lebhaften Beifall. Daneben werden die Appp. von Kellner, Haas und Stahl, P. Schoop u. a. gekauft.

Den Ausführungen von F. Haber[4] über die Gründe für den mangelnden Absatz dieser Apparate in den U. S. vermag Ref. nicht durchweg beizupflichten. Die genaue Durchrechnung ergibt, daß bei einem Preise der Kw.-St. von 1,3 Pf. die elektrolytisch erzeugten Bleichlaugen, niedrige Salzpreise vorausgesetzt, den Chlorkalk überall, nicht allein in der Textilind., verdrängen könnten. Haber hat nur eine kleine primitive Hypochloriterzeugung zu Sterilisationszwecken angetroffen und bemerkt dazu: „Hier spukt noch etwas der alte Glaube von der überlegenen Wirkung elektrolytisch bereiteter Hypochloritlösung[5] über den käuflichen Chlorkalk." Es sei hierzu bemerkt, daß allerdings in der Cellulosefabrikation eine Ersparnis an

1) D.R.P. Nr. 138531.
2) D.R.P. Nr. 139455.
3) Chemikerz. 1903. 136.
4) Z. Elektroch. 9. 367 ff.
5) Im Original steht: Chlorkalklsg.

aktivem Chlor nicht vorhanden ist. Ganz anders liegen die Dinge aber in der Baumwollbleicherei. Hier anerkennt die Mehrzahl der Bleicher, daß doch eine wesentliche Ersparnis eintritt, die zweifellos durch die veränderte Alkalität der Laugen bedingt ist.

Ältere amerikanische Patente über die elektrische Hypochloriterzeugung enthält die Elektroch. Ind. **1.** 368, 400, 433.

Nach dem D. R. P. Nr. 141372 der E.-A. vorm. Schuckert & Co., Verfahren zur elektrischen Gewinnung von Hypochloritlösungen, wird die Reduktion des Hypochlorits vermieden und hohe Konz. desselben (auch von Chlorat) erhalten, indem man dem Elektrolyten Kalk und Harz in geringer Menge zusetzt, letzteres vorteilhaft in Form von Harzseife, wodurch an der Kathode ein die Reduktionswirkung hindernder festhaftender Überzug entsteht[1]. Der zur Herstellung von Bleichlösungen dienende elektrische Apparat derselben Firma[2] ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den einzelnen Zellen oder zwischen Zellengruppen elektrisch isolierte Kühlzellen eingeschaltet sind, welche durch eingebaute, wasserdurchflossene Glasschlangen gekühlt werden[3]. Nach F. Foerster und Erich Müller[4] sind die nach dem Verfahren der ersterwähnten Patentschrift erhaltenen Bleichwerte von bis etwa 50 g aktivem Chlor im Liter die überhaupt erreichbaren Höchstwerte und die Ergebnisse des Verfahrens sehr günstig. — Auf chemischem Wege werden, wie hierzu bemerkt sei, Natriumhypochloritlsgg. mit bis 100 g aktivem Chlor im Liter durch Einleiten von Chlor in Sodalsg. als sog. „Chlorozon" gewonnen.

G. J. Atkins, dessen Hypochlorit- und Chloratverfahren wir in früheren Jahren öfters begegnet sind, hat das D. R. P. Nr. 139833 auf ein Verfahren der Bleichung mit Chlor erhalten. Um zu zeigen, daß es sich in die Praxis nicht wird einführen lassen, seien die Patentansprüche hier wiedergegeben: 1. Verfahren der Bleichung mit Chlor, dadurch gekennzeichnet, daß die zu bleichenden Stoffe während des genannten Bleichvorganges der Einwirkung von ununterbrochen entstehendem Chlor ausgesetzt werden, indem man das Chlor aus einem Gemisch von Chlorat oder Perchlorat oder einem Gemenge beider und Chlorid vermittels Säuren oder Salzen in Ggw. der zu bleichenden Stoffe entwickelt. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der fertigen, trockenen Chlorat- oder Perchlorat- Chloridgemische-Fll.

1) Engl. Pat. Nr. 28353 von 1902. 2) D. R. P. Nr. 141724.
3) Abb. s. Wagners Jahresbericht 1903, **1.** 330, Franz. Pat. Nr. 326598.
4) Z. Elektroch. **9.** 583.

verwendet werden, welche, wie z. B. Seewasser, Kochsalzlsgg. u. dgl. Chlorsalzlsgg., der Elektrolyse unter den bekannten Bedingungen, bei welchen neben unverändertem Chlorid als Endprodukte Chlorat bezw. Perchlorat oder auch beide entstehen, unterworfen gewesen sind.[1]

K. Ereky besprach in einem Artikel: Elektrische Bleiche von Papierstoff die bekannten Verfahren von Kellner und Oettel[2].

A. Neuberger beschrieb eine Anlage zur el. Erzeugung von Bleichlsg. zum Bleichen von Papiermasse[3].

Nach dem Am. Pat. Nr. 739448 von M. Ruthenberg wird bei einer Stromdichte von 8 Amp./qdm. und 3 Volt zwecks Erhöhung der Bleichwirkung und Verminderung des Wid. der Kochsalzlsg. Kalkmilch zugesetzt. Derselbe will beim Bleichen von Papierbrei einen außerordentlich intensiven Bleicheffekt erzielen, indem er den Brei mit Kochsalzlsg. imprägniert und ihn dann zwischen die Elektroden eines Gleichstroms bringt[4].

H. Seibert und G. Tempel erhielten das Franz. Pat. Nr. 322317 auf ihr im Jahrb. **9**. 631 bereits erwähntes Verfahren und Apparat zur gleichzeitigen Gewinnung von Bleichlaugen und Alkali[5].

L. E. Lander[6] nennt „Zelle für elektrolytische Bleichanlagen" einen einfachen Elektrolyseur mit horizontalem, auf einem Eisengitter ruhenden Asbestdiaphragma.

Das Verfahren von A. Wünsche[7] zur Verhütung schädlicher Neben- und Erdschlüsse bei Speisung elektrolytischer Zellen (Bleichelektrolyseure), welche elektrisch und hydraulisch in Reihe geschaltet sind, ist dadurch gekennzeichnet, daß eine paarige

---

1) Franz. Pat. Nr. 330849.

2) Erfindungen und Erfahrungen **30**. 405, genaue Beschreibung mit Abbildungen und zahlenmäßigen Angaben über die Leistung der Apparate s. Elektroch. Z. **10**. 187. Das Am. Pat. 718249, Electroch. Ind. **1**. 216, ist fast identisch mit dem D. R. P. Nr. 130345 von Haas und Oettel (Jahrb. **9**. 630) s. auch El. World **41**. 159.

3) Dem Ref. steht nur das Referat J. soc. chem. Ind. 1903, 159 aus der Papierzeitung **27**. 70 zur Verfügung, aus welchem ersichtlich ist, daß es sich wohl um einen Apparat von Schoop handelt. Man vergleiche hierzu L. J. Dorenfeldt ebenda 260, Papierzeitung **28**. 215, welcher nachzuweisen sucht, daß die Hypochloriterzeugung aus Kochsalz ohne Diaphragma mit den andern elektrolytischen auf Chlorkalk arbeitenden Chlorverfahren nicht konkurrieren kann.

4) El. World **42**. 1085, vgl. Jahrb. **8**. 482, Johnson. Vgl. C. Kellner, D. R. P. Nr. 90060.

5) J. soc. chem. Ind. 1903, 297.

6) Am. Pat. Nr. 724191, Electroch. Ind. **1**. 334.

7) D. R. P. Nr. 140274; s. auch desselben D. R. P. Nr. 139661, ein nach Art einer Filterpresse gebauter App. zur elektrischen Erzeugung von Bleichlaugen, Wagners Jahresber. **1**. 327 (1903).

Anzahl von Reihen der elektrisch hintereinander geschalteten Zellen einer gemeinschaftlichen Elektrizitätsleitung parallel angeschlossen und gemeinschaftlich mit Elektrolyten beschickt wird, in der Weise, daß die Elektrolyte an einer Zelle der einen Reihe eintreten, sämtliche Zellen der verbundenen Reihen durchfließen und austreten aus einer unmittelbar benachbarten Zelle derselben Reihe oder aus derjenigen Zelle einer andern Reihe, welche gleiches oder annähernd gleiches Potential hat wie die Eintrittsquelle.

W. H. Walker[1] beschrieb zum Teil ausführlich die Elektrolyseure von Hermite, welche früher in mehreren amerikanischen Anlagen verwandt, aber wieder entfernt wurden, da es schwierig war, mit ihnen den zum Bleichen von Cellulose notwendigen hohen Chlorgehalt zu erzielen, während sie in Norwegen und Schweden angeblich mehrfach angewandt werden (?), ferner die von Kellner, Schuckert, Haas und Stahl. Unter den der Abhandlung beigegebenen Abbildungen befindet sich auch eine sonst nicht bekannte Ansicht eines kompletten Schuckert-Elektrolyseurs.

A. D. White berichtete[2] über die Einwirkung von Chlorkalklsgg. und unterchloriger Säure auf Metalle.

Hypochloritverwertung und Diverses.

L. M. Bullier und L. Maquenne erhielten das D. R. P. Nr. 145745 auf ein Verfahren zur Herstellung einer festen Hypochloritmasse, die hochprozentig, äußerst luftbeständig, dicht und fest ist. Sie mengen 6 Teile Chlorkalk mit 4 Teilen kristallisiertem Glaubersalz ohne Anwendung von Wasser oder Wärme und pressen die Mischung. Dabei wird durch doppelte Umsetzung $NaClO$ und hydratisiertes $CaSO_4$ gebildet, welches der Masse das feste Gefüge erteilt. (Gips oder kalziniertes Na_2SO_4 erzeugen keine merkliche Wirkung.) Das Produkt ist derart beständig, daß es in Holzfässern versandt werden kann.

Über das Verhalten von Eisenflecken bei der Leinenbleiche mit Hypochloritlösungen berichtete L. Doblin und A. D. White[3].

J. T. Conroy, J. H. Shores und die United Alkali Co. entwässern Natriumhypochlorit durch Überleiten eines trockenen, event. erhitzten Luftstromes oder im Vakuum über konz. Schwefelsäure usw.[4].

1) Electroch. Ind. 1. 439; Electroch. Techn. **1903**. 109.
2) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 132; s. hierzu H. P. Pierson, ib. 731.
3) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 131.
4) Engl. Pat. Nr. 18947 von 1902; Franz. Pat. Nr. 322705.

P. J. Schestakoff berichtet über die Entstehung von Hydrazinen durch Einwirkung von Hypochloriten auf Harnstoff in einer höchst interessanten Mitteilung[1].

M. Duyk berichtete über die Wasserreinigung durch gleichzeitige Einwirkung von Eisenperoxyd und unterchloriger Säure[2]. Interessant sind desselben Vf. Resultate einer Untersuchung über die Hydrolyse von Hypochloriten[3]. Er fand, daß eine Chlorkalklsg. mit 2 g aktivem Chlor im Liter ca. 0,2 g freie unterchlorige Säure als Chlor enthält.

A. Carey und M. Muspratt besprachen die Bereitung und Absetzung von Chlorkalklösungen[4], letzterer ebenso ein festes, haltbares Natriumhypochlorit[5].

Chlorate, Perchlorate.

Nach einem Bericht in der Z. angew. Cem. **1903**. 189 ist der Preis für Kaliumchlorat im Berichtsjahre in Amerika auf 56 Mk. per 100 kg zurückgegangen. Es ist der niedrigste Preis, welcher wohl je für diesen Artikel in den U. S. verzeichnet worden ist. Die Einfuhr in die U. S. betrug ca. 600 t gegenüber ca. 300 t im Jahre 1901.

Ältere amerikanische Patente aus der Chloratindustrie siehe Electroch. Ind. **1**. 433.

Die Arbeiten von A. Brochet und D. Tommasi über die sog. elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorates sind bereits auf S. 464 und 465 dieses Jahrbuches besprochen. Beide sind für die Technik wichtig und ihr Studium sei jedem, der mit der elektrolytischen Chloratdarst. zu tun hat, anempfohlen[6].

Das D. R. P. Nr. 144109 der National Electrolytic Co. in Niagara-Falls, elektrolytische Darstellung von Chloraten, entspricht genau den in diesem Jahrbuch **8**. 486 beschriebenen Am. Pat. Nr. 665426 und 665427. Der deutsche Patentanspruch lautet: Verfahren zur elektrolytischen Darst. von Chloraten, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Anwendung einer Stromdichte, welche die zur Hypochloritzers. erforderliche Temp. entw., die Chloritlauge in ständigem Flusse diaphragmenlose Zellen durchströmen läßt mit solcher Regelung der Gschw., daß einerseits die genannte Temp.

1) Chemikerz **1903**. 1108

2) Chem. Centr. **1**. 1160 (1903). 3) Ib. **2**. 546.

4) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 674. 5) Chemikerz. **1903**. 487.

6) Andere Reff.: Brochet, J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 215; Chem. Centr. **1**. 133 (1903); Chemikerz. **1903**. 103. 204; Tommasi, Chem. Centr. **1**. 1247, **2**. 234 (1903); Chemikerz. **1903** 457. 521; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 635; Z. Elektroch. **9**. 674.

herrschend bleibt, andererseits eine nicht erheblich über 3 % haltende Chloratlauge ausströmt[1].

Die Ansichten von R. Threlfall und G. Wilson über die elektrolytische Bildung von Chlorat wurden bereits im Jahrb. **9**. 633[2] erwähnt. Derselben Vff. D. R. P. Nr. 143347 ist identisch mit dem daselbst erwähnten Am. Pat.: Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und Perchloraten. Die deutschen Patentansprüche lauten: 1. Verfahren zur elektrolytischen Darst. von Alkalichloraten und -perchloraten, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Zers. benutzte Elektrolyt an der Anode einer größeren elektrochemischen Wirkung des Stromes ausgesetzt wird, als an der Kathode, zum Zwecke, im Elektrolyten eine geringe Menge freien Chlors zu erzeugen. 2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Stromes von der Anode nach einer in einem besonderen, mit einem zweiten Elektrolyten angefüllten und mit dem Hauptzers-gefäß in leitender Verb. stehenden Gefäße enthaltenen Hilfskathode ablenkt. 3. Vorrichtung zur Ausführung des durch Anspruch 1 und 2 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß außer dem Hauptzers-gefäße eine von diesem durch ein Diaphragma getrennte Hilfszelle vorgesehen ist, welche eine zweite Kathode enthält, wobei die Hilfszelle besondere und unabhängige Zuführungs- und Ableitungsröhren für den Elektrolyten besitzt.

Das Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten von Terrisse besteht in der Zugabe von $CaCl_2$ zu dem Elektrolyten (KCl- oder NaCl-Lsg.). Das primär gebildete Calciumchlorat setzt sich kontinuierlich mit dem NaCl bezw. KCl um[3].

Das Am. Pat. Nr. 732753 von P. Lederlin[4] ist identisch mit dem im Jahrb. **9**. 633 erwähnten Engl. Pat. Nr. 14387 von 1902. Desselben Am. Pat. Nr. 727813[5] ist identisch mit dem D. R. P. Nr. 136678, Jahrb. **9**. 633: Darstellung von Chloraten und Perchloraten.

P. Imhoff[6] hat eine bipolare Elektrode für die Chloraterzeugung patentiert. Eine gerippte Glasplatte (Fig. 109 Ansicht von oben, und

---

1) Eine kurze Beschreibung des Verfahrens s. auch Ind. électroch. **1903**. 61.

2) Die Nummer des dort angeführten Am. Pat. ist nicht, wie versehentlich angegeben, 716780, sondern 716789, identisch mit Engl. Pat. Nr. 2987 von 1902 und Franz. Pat. Nr. 326460.

3) Mulhouse, Bull. Soc. Ind. **1902**. 208; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 553.

4) Electroch. Ind. **1**. 468.

5) Ib. **1**. 354.

6) Am. Pat. Nr. 722583; El. World **41**. 483.

Fig. 110 Schnitt) *c* ist senkrecht zu den Rippen *d* auf der linken Seite mit Platindrähten *a* (Anoden), auf der rechten mit Kohle- oder Eisenstäben *b* (Kathoden) belegt. Beide sind bei *a* mit Hilfe von Platindrahtstückchen, welche durch die Lochungen der Glasplatte hindurchgesteckt oder um sie herumgewunden sind, miteinander verbunden.

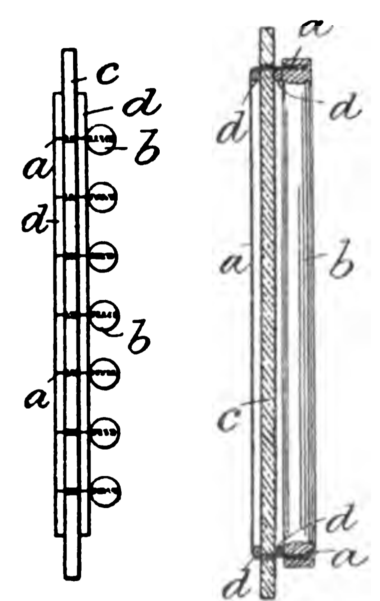


Fig. 109. Fig. 110.

Die ausführliche Arbeit von W. Oechsli über die elektrolytische Chloratbildung[1] ist bereits S. 465 besprochen worden.

Über die Verwendung der Perchlorate bei der elektrolytischen Darstellung von Alkoholen oder Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren siehe das D. R. P. Nr. 138442 von M. Moest.

Chlor und Alkali.

Die Chlorakne bildet den Gegenstand eines Vortrages von Jaquet[2]. Sonderbarerweise sucht man, obwohl durch dessen Untersuchungen die Natur dieser Krankheit aufgeklärt ist, immer noch nach anderen Ursachen derselben. So wurde z. B.[3] behauptet, die Chlorakne sei „gleichbedeutend" mit der Paraffinkrätze und der Teerkrätze; die Ursache sei das im unreinen Paraffin, im Teer und in den Rohanthracenölen vorkommende Acridin.

A. Diaphragmenverfahren.

Die für die Theorie der Diaphragmenprozesse wichtigen Arbeiten von P. A. Guye sind auf S. 455f. besprochen.

Über die Kraftanlage der Usine électrochimique de Clavaux s.[4]

Die nach dem Hargreaves-Bird-Verfahren arbeitende Anlage der Electrolytic Alkali Co. in Middlewich wurde noch einmal in der Elektroch. Z. 9. 269 beschrieben.

---

1) Z. Elektroch. **9**. 807; s. auch ib. 875 und 909.
2) Ib. 77; vgl. Jahrb. **9**. 636.
3) Chemikerz. **1903**. 945.
4) Z. Elektroch. **9**. 457.

Eine kurze Beschreibung des von der Voltagesellschaft ausgeübten, z. T. bereits wieder verlassenen Verfahrens von Outhenin-Chalandre, nebst einer instruktiven, dem Betriebe der Volta Italienne entnommenen Abbildung findet man Elektroch. Ind. **1**. 453.

Einen ausführlichen und gründlichen Bericht über die in den U. S. üblichen Diaphragmenverfahren findet man bei F. Haber[1]. Er beschrieb die Anlagen von der Dow-Chemical Co. in Midland (Mich.), der American Electrolytic Co. in Rock Glenn (N. Y.; Elektrolyseure von Moore) und von mehreren Cellulosefabriken, welche z. T. nach dem Verfahren von Le Sueur und Carmichael arbeiten. Als Diaphragma wird vielfach Asbest, Papier oder Tuch verwandt und die Elektrolyse wird bei 80° C. vorgenommen. Das Verhältnis von NaOH zu NaCl in der Kathodenlauge fand Haber meist = 2 : 3, hier und da 1 : 1 und noch etwas darüber. Die Stromausbeuten schwankten zwischen 70 und 90%, die Badspannungen schwankten je nach den verwandten Anoden (Pt-Ir oder Graphit) zwischen 4,75 und 5 Volt.

Ältere Am. Pat. über das Diaphragmenverfahren s. Elektroch. Ind. **1**. 196, 232, 268, 300.

E. A. Byrnes[2] empfiehlt als Diaphragma für die Alkalichloridelektrolyse zwischen perforierte Wände gepackten, zerkleinerten Magneteisenstein, Eisenhammerschlag, Titaneisenerz oder Chromeisenstein[3], Porzellan- oder Glasträmmer. Derartige Diaphragmen sollen z. B. beim Acker-Prozeß ebenfalls verwendbar sein. Man läßt in letzterem Falle den Magnetit usw. ohne weiteres auf der geschmolzenen Bleikathode schwimmen.

F. J. Briggs[4] führt die durch Diffusion des Katholyten in den Anolyten und umgekehrt verursachten Störungen auf Niveaudifferenzen des Elektrolyten im Anoden- und Kathodenraum zurück. Um sie zu vermeiden, benutzt er eine dem Ref. nicht verständlich gewordene Vorrichtung, darin bestehend, daß die Anoden in unten mit einem Asbestdiaphragma verschlossenen schwimmenden Anodenkästen angeordnet werden, welche durch einen komplizierten Mechanismus in bestimmter Höhe gehalten werden.

H. Cuénod und C. Fournier, Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien zur Gewinnung von Chlor und Alkali[5] (Fig. 111). Die Patentansprüche lauten:

---

1) Z. Elektroch. **9**. 366. 2) Am. Pat. Nr. 735464; Electroch. Ind. **1**. 548.
3) Die beiden letzteren sind gegen die hier in Betracht kommenden Lsgg. keineswegs resistent. 4) Am. Pat. Nr. 727889; Electroch. Ind. **1**. 392.
5) D. R. P. Nr. 144392, Wagners Jahresber. **1**. 315 (1903).

1. Ein Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien behufs Gewinnung von Chlor und Alkali ohne gleichzeitige Bildung von Sauerstoffverbb. des Chlors unter Benutzung einer zwischen die Kathoden- und Anodenzelle gebrachten Mittelzelle und Speisung jeder der drei Zellen für sich, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt der Mittelzelle mit einem Metallsuperoxyd versetzt wird und unter Erwärmung dieses Elektrolyten die Höhenunterschiede zwischen den Fl-säulen der Mittelzelle und der Kathodenzelle einerseits und der Mittel- und der Anodenzelle andererseits so bemessen werden, daß vermöge der Osmose die Kathoden- und die Anodenfl. in einem ihre gegenseitige Absättigung zu dem Alkalichlorid bedingenden Verhältnis in die Mittelzelle eindringen zum Zwecke, durch ihre Verb. eine Neubildung des Elektrolyten in der Mittelzelle herbeizuführen.

2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenfl. durch mehrere voneinander getrennte Zellen von derart versch. Höhe des hydraulischen Druckes oder Gegendruckes strömt, daß die Differenz zwischen Außen- und Innendruck mit dem zunehmenden Gehalt der Fl. an Ätznatron wächst.

3. Ein Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenfl. in mehrere übereinanderliegende, miteinander kommunizierende Fl-säulen zerlegt und die frische Salzlsg. in die oberste Abteilung geleitet wird, während der Gehalt an Ätzalkali nach unten hin zunimmt, zum Zwecke, den einzelnen Säulen einen ihrem Gehalt an Ätzalkali entsprechenden, nach unten wachsendem Gegendruck der Mittelzelle entgegenzusetzen.

4. Ein Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen übereinanderliegenden Abteilungen der Kathodenzelle von dem Inhalt der Mittelzelle durch poröse Wände von versch., von oben nach unten zunehmender Stärke getrennt werden.

Zur Durchführung dieses Verfahrens kann eine Vorrichtung dienen, welche durch Fig. 111 erläutert wird. Darin bedeute *a* die Anodenzelle, *k* die Kathodenzelle, *m* die Mittelzelle, *p* und *p'* die porösen Wände der Mittelzelle. Man kann den Druck in den Zellen *a* und *m* gleichhalten, wenn die Druckhöhe in der Zelle *k* entsprechend geregelt wird, so daß dort ein bestimmter, größerer Überdruck entsteht. Es können die Druckhöhen in den Zellen *a* und *m* nicht nur durch die Fl-spiegel in den Zellen selbst, sondern z. B. auch dadurch bestimmt werden, daß die Zellen, abgesehen von den einzelnen Zu- und Abflußleitungen, ganz geschlossen und unter einen hydraulischen Druck gesetzt werden, der sich durch die Höhenlagen der

Abläufe oder aus der Höhenlage von Behältern bestimmt, in welche die von unten nach oben getriebene Fl. nach dem Durchströmen der Zelle von unten eintritt. Je größer der Gehalt der Kathodenfl. in *k* an Ätznatron wird, desto größer ist das Bestreben des Hinüberströmens in die Mittelzelle *m*, desto größer muß also der Gegendruck von *m* aus werden. Das läßt sich z. B. dadurch erzielen, daß man, wie aus der Figur ersichtlich, versch. Kathodenzellen *k* anordnet, so daß die Kathodenfl., deren Gehalt an Ätznatron fortwährend steigt, sie alle nacheinander durchströmt, und daß man nun jeder dieser Kathodenzellen auf irgend eine Weise eine höhere Druckdifferenz gegenüber der Mittelzelle *m* verleiht, als der vorhergehenden. In

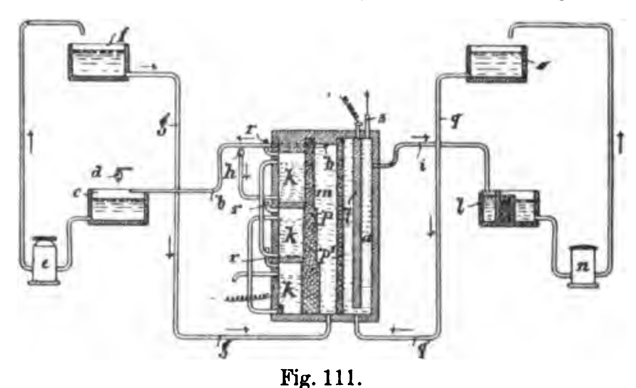


Fig. 111.

der Figur ist die Kathodenzelle *k* in mehrere übereinander angeordnete Zellen zerlegt, deren oberste die frische Salzlsg. empfängt, während durch eine geeignete Umlaufvorrichtung dafür gesorgt wird, daß die unteren Abteilungen von der bereits mit höherem Ätznatrongehalt versehenen Fl. eingenommen werden, so daß die unterste Abteilung den höchsten Gehalt an Ätznatron aufweist. Auf diese Weise ist eine dem versch. Ätznatrongehalt entsprechende Abstufung des von der Mittelzelle ausgeübten Gegendruckes erreicht. — Unterstützt wird die Wirkung dieser Einteilung noch durch die Verschiedenheit der Stärke, welche die poröse Wand *p*, die den Kathodenraum von der Mittelzelle trennt, bei den einzelnen untereinander liegenden Abteilungen der Zelle *k* aufweist. Ferner wird hierdurch der sehr wichtige Erfolg erzielt, daß mit zunehmender Wandstärke entsprechend weniger Fl. von der Zelle *m* in die Zelle *k* dringt. — In die Mittelzelle *m* wird ein Metallsuperoxyd, z. B. Kobaltsuperoxyd, eingebracht, und zwar geschieht das am besten in der Weise, daß man Bimssteinstücke mit Kobaltnitrat durchtränkt, dann glüht und sie hierauf locker in den Raum der Zelle *m* einfüllt. Zur erforderlichen Erwärmung

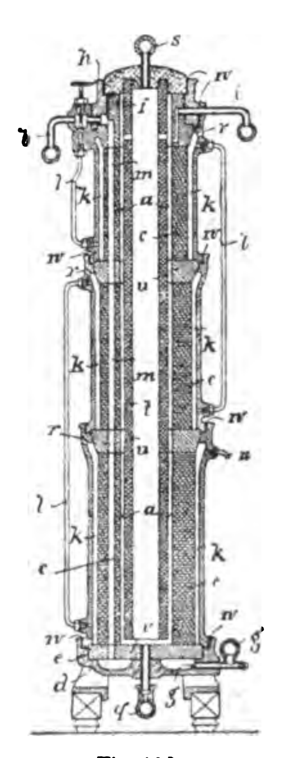
der Fl. dieser Zelle *m* verläßt das kühl gewordene Salzwasser die Zelle *m* durch die Rohrleitung *b*, die in den Behälter *c* mündet, in den frische Lsg. aus dem Hahn *d* hinzutritt. Vom Behälter *c* strömt die Lsg. einer Wärmvorrichtung *e* zu, von der aus sie in den Speisebehälter *f* gehoben wird, dessen Höhenlage die Größe des hydraulischen Druckes bestimmt, denn von hier fließt die Lsg. durch die Rohrleitung *g* der Zelle *m* wieder zu. Aus der Rohrleitung *b* wird auch diejenige Menge von Salzlsg. entnommen, die zur Ergänzung des Inhaltes der Kathodenzellen *k* erforderlich ist, indem eine Absperrvorrichtung *h* gestattet, der obersten Abteilung in ihrem unteren Teile Fl. entströmen zu lassen. Ein ähnlicher Umlauf wie für die Zelle *m* findet auch für die Anodenzelle *a* statt. Die Rohrleitung *i*, durch deren nach aufwärts gerichteten Knick ein Entweichen von Chlor bei Schwankungen des Fl-spiegels in der Zelle *a* verhütet wird, führt zu einer Vorrichtung *l*, die den Salzgehalt der Lsg. selbsttätig wieder ersetzt, und eine Hebevorrichtung *n* speist den Behälter *o*, von wo die Leitung *q* den Rücklauf zur Zelle *a* bewirkt. Zur Vervollständigung ist noch zu erwähnen, daß durch die Röhrchen *r* der in den Kathodenzellen *k* gebildete Wasserstoff entweicht, und daß *s* das Abzugsrohr für das aus der Anodenzelle *a* entweichende Chlor bildet[1].

Denselben Verff. wurde das D.R.P. Nr. 146101 auf eine Vorrichtung zur Elektrolyse erteilt (s. die Fig. 112). Ein Zylinder *c* ist aus einzelnen, aufeinandergelegten und stark zusammengepreßten ringförmigen Scheiben von geeignetem porösem Stoffe, z. B. Asbest, gebildet. Durch die mittleren kreisrunden Öffnungen dieser Scheiben entsteht ein zylindrischer Hohlraum, die Anodenzelle *a*. Außerdem besitzt jede Scheibe eine Anzahl kreisrunder Öffnungen, welche alle gleiche Entfernung vom Mittelpunkte haben und die nach Aufeinanderlegen der Scheiben senkrechte, die ganze Höhe des Zylinders durchsetzende Kanäle bilden, die in ihrer Gesamtheit als Mittelzelle *m* dienen. Der Asbestzylinder *c* wird von einem Mantel *h*, etwa aus Gußeisen, umgeben, und der zwischen beiden freibleibende Ringraum *k* dient als Kathodenzelle. — Da es für gewisse Zwecke vorteilhaft ist, die Stärke der Mittelzelle von der die Kathodenzelle trennenden Wand von oben nach unten zunehmen zu lassen, so kann man den Asbestscheiben entsprechend versch. große Durchmesser und Ringbreiten geben. Zwischen den so gebildeten Einzelabschnitten der

---

1) Engl. Pat. Nr. 12691 von 1902; Franz. Pat. Nr. 321422; Am. Pat. Nr. 734312; Electroch. Ind. 1. 467.

porösen Gesamtzelle befinden sich Schieferscheiben *n*. Sie haben gleiche Durchbohrungen und gleiche Durchmesser wie die Asbestscheiben, wodurch es ermöglicht wird, die Anodenzelle *a* und die Kanäle *m* der Mittelzelle durch die ganze Vorrichtung hindurchgehen zu lassen. Unten ruht die poröse Zelle gleichfalls auf einer gleichzeitig den Boden des Anodenraumes *a* bildenden Schieferscheibe *v*. Da auch sie in geschilderter Weise durchbohrt wird, können sämtliche Kanäle *m* in einen ringförmigen Sammelkanal *d* einmünden, der sich innerhalb eines den Sockel bildenden Gußstückes *e* befindet, auf dem der ganze App. aufgebaut ist. Das Rohr *g* führt von dem Ringkanal zu einer Speisevorrichtung. Oben ist die Zelle wiederum durch ein Schieferstück *f*, das ebenfalls den Asbestscheiben entsprechend durchbohrt ist, abgeschlossen. Die dem Anodenraum *a* entsprechende mittlere Durchbohrung durchsetzt die Scheibe vollständig. Die Fortsetzungen der Kanäle *m* reichen jedoch nur bis zur halben Höhe und stehen seitlich mit einem Ringraum in Verb., der teils durch das Schieferstück, teils durch ein äußeres Gußstück *h* gebildet wird. Die Leitung *b* ermöglicht die Herbeiführung eines Kreislaufes in den einzelnen als Mittelzelle dienenden Kanälen *m*, die Leitungen *i* und *q* dienen der Anodenzelle für den gleichen Zweck. Die Kathodenzelle *k* wird durch drei übereinander angeordnete gußeiserne Hohlzylinder gebildet, die den drei in ihrem äußeren Durchmesser versch. Abschnitten der porösen Zwischenwand entsprechen. Sie ruhen auf den Schieferstücken *n* und sind so gestaltet, daß sie wie Röhren ineinander geschachtelt werden können. — Angegossene, durchlochte Flantschen ermöglichen ihre feste Verb. mittels anziehbarer Bolzen. Hierdurch wird der porösen Zelle der nötige Zusammenhalt durch Pressung und der ganzen Vorrichtung die nötige Festigkeit gegeben. Die Zylinderwände bilden gleichzeitig die Kathoden. — Zum wasserdichten Abschluß der ganzen Vorrichtung werden nach erfolgter Zusammenstellung die Dichtungsstellen *w* mit einem passenden Material, z. B. einem geschmolzenen Gemenge von Teer und Portlandzement, ausgegossen. — Die Anode *t* ist hier als ein Hohlzylinder aus Kohle


Fig. 112.

gedacht, der an seinem oberen Ende einen die Zelle abschließenden Bleideckel trägt. — Zu erwähnen ist noch, daß in der Zeichnung die drei untereinander liegenden Abschnitte der Kathodenzelle als nicht miteinander in unmittelbarer Verb. stehend gezeichnet sind, indem die Schieferplatten *n* sich trennend zwischen sie legen. Dafür sind Rohre *l* angeordnet, die aus dem oberen Teile einer jeden Abteilung in den unteren Teil der darunter liegenden führen. Diese Anordnung empfiehlt sich in solchen Fällen, wo man die in ihrer Zus. sich ändernde Kathodenfl. dieser Änderung entsprechend unter versch. starken Gegendruck seitens der Mittelzellenfl. an die poröse Trennungswand herantreten lassen will. Bei *u* findet der Ablauf der Kathodenfl. statt. Die Öffnungen *r* und die Leitung *s* dienen zur Abführung der entstehenden gasförmigen Produkte.

Ein Verfahren zur Darstellung von Ätznatron und Natriumhypochlorit durch Elektrolyse von F. Ferrand ist dem Ref. nach den ihm vorgelegenen Patentauszügen nicht verständlich geworden[1].

A. B. Larchar, Elektrolytische Zersetzung von Salzlösungen[2]. Ein einfacher Diaphragmenapp. mit gitterförmigen Kathoden besonderer Konstruktion, zum Zwecke, den aus dem Anodenraum durch das Asbestdiaphragma hindurchdringenden Elektrolyten in eine Reihe von Fl-fäden zu teilen.

C. A. Le Sueur, Verfahren zur Beschickung elektrolytischer Zellen[3]. Ein Asbestdiaphragma ist über eine, auf einem Eisenrahmen ausgebreitete Netzkathode gespannt und schließt den ihm anliegenden Anodenraum ab. Das Niveau des Anolyten wird stets etwas höher als das des Katholyten gehalten, um einen kontinuierlichen Fluß vom Anodenraum in den Kathodenraum zu erzeugen. Zwecks Verminderung der durch die Diffusion des Katholyten zur Anode auftretenden sekundären Rkk. hält der Erfinder den Katholyten durch kontinuierliches Zufließenlassen von Wasser sehr verd. und kalt und reduziert demgemäß die bei höheren Konzz. und Tempp. vermehrt auftretende Diffusion.

Der Diaphragmenapparat von Mc. Donald wurde von T. Ulke beschrieben[4] (Fig. 113). Er besteht aus einer als Kathode dienenden Eisenzelle (die Maße der Figur sind in Fuß und Zoll an-

1) Engl. Pat. Nr. 19774 von 1902; Electroch. a. Metall. **3**. 177; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1045.

2) Am. Pat. Nr. 736982; Electroch. Ind. **1**. 506.

3) Am. Pat. Nr. 723398; Electroch. Ind. **1**. 333; El. World **41**. 562.

4) Eng. Min. J. **75**. 857 (1903).

gegeben) und ist durch zwei perforierte Längswände in drei Abteilungen geteilt. Auf der Innenwand der perforierten Platten liegt das Asbestdiaphragma. Graphitblöcke *C* bilden die Anoden. Das Verfahren ist bei der Clarion Paper Mill in Johnsonburg, Pa., in Betrieb und zwar mit 50 Zellen bei 420 Amp. und 225 Volt, mit welchen täglich ca. 700 kg Chlor erzeugt werden. Eine größere Anlage soll bei den Standard and Colorado City Station Works eingerichtet werden. Der Katholyt soll nach Angabe des Erfinders nur 3—4 % Kochsalz bei ca. 170 g NaOH im Liter enthalten und zurzeit als wertlos weggegossen werden. (Von diesen Angaben muß

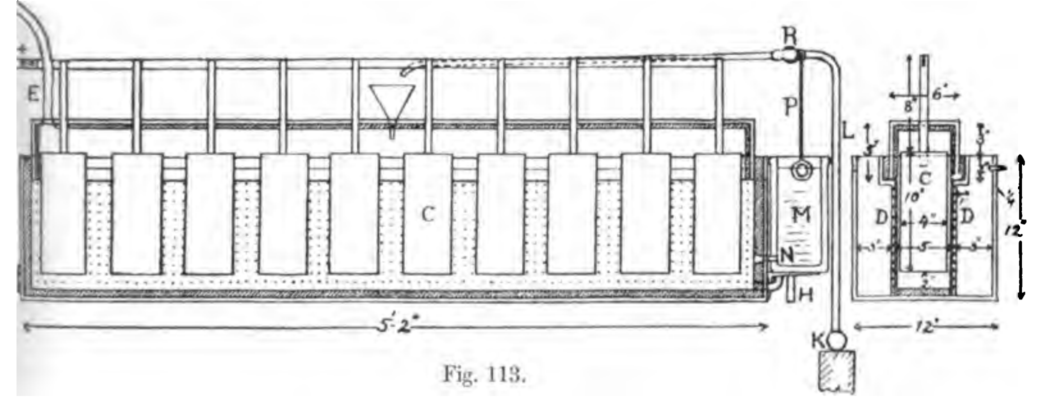


Fig. 113.

mehreres erdichtet sein; es ist mit einem solchen App. praktisch unmöglich, mit brauchbaren Energieausbeuten eine Kathodenlauge von der angegebenen Zus. zu erzeugen. Außerdem kann man nicht annehmen, daß jemand so töricht sein sollte, eine 17proz. Natronlauge ins Wasser laufen zu lassen[1].)

C. Arzano, Elektrolyse von Kochsalzlösungen[2]. Das Verfahren wird von der Elektroch. Techn. **1903**. 93 folgendermaßen beschrieben: Der Boden eines Glasgefäßes ist mit Leisten versehen, welche mit dem Gefäße ein Ganzes bilden. Parallel zu ihnen trägt das Gefäß obere, abnehmbare Leisten mit Rinnen. In diesen und in den Seitenwänden des Gefäßes sind Diaphragmen durch Mastix befestigt. In den dadurch gebildeten Zellen befinden sich die Elektroden. Die Anode besteht aus graphitbedeckten Kohlenprismen, die schräg übereinander längs des Diaphragmas in der Weise angeordnet sind, daß die unteren Enden dem Diaphragma zugewendet, die oberen an einen gemeinsamen Leiter angeschlossen sind. Die ebenso ge-

---

1) Am. Pat. Nr. 697157; Jahrb. **9**. 638; Electroch. Ind. **1**. 387; Electroch. a. Metall. **3**. 227.

2) Engl. Pat. Nr. 25354 von 1902; Franz. Pat. Nr. 326435.

staltete Kathode besteht aus Eisenplatten. Je zwei solcher gleichartiger Elektroden befinden sich in einer Zelle. Die Fll. werden durch über den Zellen befindliche Behälter einfließen gelassen, unten abgezogen und wieder in die Behälter gebracht[1].

Das von P. und G. Marino erfundene und im Jahrb. **9**. 639 beschriebene imprägnierte Holzdiaphragma wurde auch in Deutschland patentiert[2].

Das im Jahrb. **9**. 637 erwähnte Ref. von Townsend über den Einfluß der Diffusion bei der Elektrolyse von Kochsalzlsgg. ist Z. Elektroch. **9**. 151 besprochen.

B. Quecksilberverfahren.

F. Haber berichtet Z. Elektroch. **9**. 366 über die Fabrikation der Castner Electrolytic Alkali Co., über die Quecksilberzelle von G. und G. W. Bell, sowie über die Rhodin-Fabrik in Sault St. Marie[3]. Eine mit Betriebskostenberechnung ausgestattete Abhandlung über das gleiche Verfahren findet man[4].

C. Arzano erfand eine verbesserte Anordnung der Quecksilberkathode in Kochsalzelektrolyseuren[5]. Aus der kurzen, dem Ref. zur Verfügung stehenden Beschreibung geht nur hervor, daß Arzano ganz dünne Quecksilberschichten bezw. -fäden anwendet.

C. E. Baker und A. W. Burwell (Fig. 114), Elektrolytischer Apparat für die Gewinnung von Metallen aus ihren Verbindungen. Ein Eisengefäß ist mit einer Zementschicht ausgekleidet. Auf ihr befindet sich die Quecksilberkathodenschicht. Das kontinuierlich fließende Amalgam soll in Retorten durch Destillation in Na und Hg zerlegt werden[6]. (!) Fig. 115 veranschaulicht

---

1) Dieses Ref. ist nur der Vollständigkeit halber aufgenommen. Leider ist es dem Ref. nicht gelungen, sich den App. nach der Beschreibung zu rekonstruieren; s. auch J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 636.

2) D.R.P. Nr. 143938; Wagners Jahresber. **1**. 503 (1903).

3) Über deren Zusammenhang mit der Consolidated Lake Superior Power Co., welche in Konkurs geriet, s. ebenda 928.

4) L'ind. electroch. **1903**. 4 nach Chemical Trade Journ. vom 19. Okt. 1901. Daselbst ist die Spannung mit 4 Volt, der Nutzeffekt in Ampèrestunden mit 85%, angegeben. Eine finanzielle Notiz über die American Alkali Co., welche früher den Rhodin-Prozeß ausübte, s. Elektroch. Ind. **1**. 593. Eine Notiz über die Fabrik der Canadian Electrochemical Co. in Sault St. Marie, d. i. eben die oben erwähnte, nach dem Rhodin-Verfahren arbeitende Fabrik, s. Chemikerz. **1903**. 715. Hiernach konsumiert eine Rhodin-Zelle eine Energie von 3 Kw., arbeitet also mit ca. 700 Amp.

5) Engl. Pat. Nr. 25353/54 von 1902.

6) Am. Pat. Nr. 734499 u. 739139; Electroch. Ind. **1**. 469.

einen Amalgamzersetzungsapparat derselben Erfinder[1]. Das am Boden der Zelle strömende Amalgam ist mit Kohlestäben, welche in das überliegende Wasser hineinragen und an welchen die Sauerstoffentw. stattfindet, kurzgeschlossen (also eine ungeschickte Anordnung einer Kellnerschen Amalgamzersetzungszelle).

Über die von H. Baker, A. Th. Smith und der Castner-Kellner Alkali Co. erfundene elektrische Zelle[2] kann Ref. mangels Unterlagen nicht berichten.

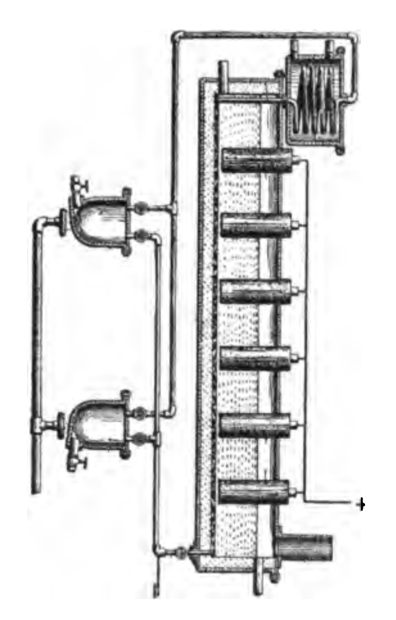


Fig. 114.

Der elektrolytische Apparat von G. und G. W. Bell[3] ist identisch mit dem im Jahrb. **9**. 640 beschriebenen Engl. Pat.

Das elektrolytische Verfahren von A. Brichaux (Solvay Process Co.)[4] betrifft nach El. World **42**. 442 angeblich eine Vereinigung der Idee des Glockenverfahrens mit dem Quecksilberverfahren zwecks Vermeidung des Zusammentreffens chlorgesättigten Elektrolytens mit der Quecksilberkathode. Brichaux bringt direkt über die Kathode eine dicke Schicht gesättigter Kochsalzlsg., über welcher eine verd. Lsg. schwimmt; diese umschließt die Anoden und sättigt sich mit Chlor, während die darunter liegende konz. Lsg. durch ihr geringeres Lsg-vermögen für Chlor ähnlich wie ein Diaphragma wirkt, so daß Chlor zur Kathode nicht gelangen kann.

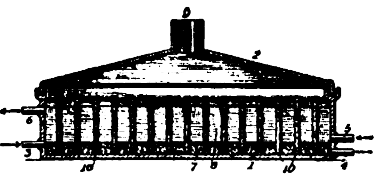


Fig. 115.

Der Kochsalzelektrolyseur mit rotierendem Boden von A. Epplé[5] ist dadurch charakterisiert, daß das am Boden einer Steinzeugwanne liegende Kathodenquecksilber durch die langsame

1) Am. Pat. Nr. 739140; Electroch. Ind. **1**. 548; Electroch. a. Metall. **3**. 391.
2) Engl. Pat. Nr. 14135 von 1902; Electroch. a. Metall **3**. 52; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 803.
3) Am. Pat. Nr. 737566; Electroch. Ind. **1**. 505; El. World **42**. 441.
4) Am. Pat. Nr. 738094.
5) Franz. Pat. Nr. 326787.

Rotation einer eisernen Scheibe in kontinuierlicher Zirkulation erhalten wird.

Geisenberger baute einen Elektrolyseur mit hohlen Anoden zur Aufnahme des Chlors. Die Kathoden werden durch Metallbänder ohne Ende gebildet, welche sich ständig bewegen und in Quecksilber tauchen[1].

Das D. R. P. Nr. 139389 von J. D. Gilmour ist identisch mit dem im Jahrb. **8.** 508 bereits beschriebenen Engl. Pat. Nr. 18397 von 1900. Verbesserungen an diesem App. beschreibt der Erfinder in seinem Engl. Pat. Nr. 22135 von 1902[2]. Zur Bewegung des Quecksilbers wird hier statt der Pumpe ein automatisch wirkender Montejus angewandt. Die Amalgamzers-zelle wird mit, mit dem Amalgam kurzgeschlossenen Kohleplatten ausgestattet, um die Amalgamzers. zu erleichtern (vgl. w. o. Balker).

Der Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen von J. Greenwood D. R. P. Nr. 142713 ist identisch mit dem im Jahrb. **8.** 510 im Engl. Pat. Nr. 22406 von 1900 beschriebenen.

L. Gurwitsch, Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Anwendung von Quecksilber als Kathode[3]. Um Hg zu sparen, läßt es Gurwitsch in dünnem Strahle aus Öffnungen von $^1/_3$ mm Durchmesser auf Eisenbleche mit eng aneinanderliegenden Riefen von geringem Querschnitte ausfließen. Die Kapillaritätswirkung dieser Riefen hält der Oberflächenspannung stand, die Bleche überziehen sich mit sehr dünnen gleichförmigen Schichten von Hg, und es gelingt so, sie als Kathoden zu gebrauchen, ohne große Mengen von Hg in Zirkulation setzen zu müssen. Solche auf einer Seite mit Hg berieselte Eisenbleche können auch in bekannter Weise als doppelpolige Elektroden geschaltet werden. Da die Quecksilberstrahlen der oben angeführten Dimensionen sich zu Streifen von 25—30 mm Breite ausbreiten, läßt man erstere in dieser Entfernung voneinander auf die Bleche auffließen.

Die Am. Pat. Nr. 742863—65 von E. Hannon (Solvay Process Co.) scheinen dem Ref. mit dem in der Z. Elektroch. **7.** 927 beschriebenen D. R. P. Nr. 104900 derselben Firma identisch zu sein.

Chr. J. Reed empfiehlt in den Am. Pat. Nr. 719871—73 metallische und nichtmetallische Träger verschiedener Konstruktionen für das Kathodenquecksilber bei der Kochsalzelektrolyse und in

1) Franz. Pat. Nr. 312224/25; Elektroch. Techn. **1903.** 57.

2) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1354.

3) D. R. P. Nr. 145749; Am. Pat. Nr. 733643; Engl. Pat. Nr. 16358 von 1902; Franz. Pat. Nr. 324970.

anderen Fällen, bei welchen man beabsichtigt, kathodisch Amalgam zu erzeugen, z. B. Zinkamalgam. Ref. glaubt auf eine Wiedergabe der umständlichen und schwer verständlichen Beschreibung des Erfinders verzichten zu dürfen.

E. S. Shepherd hat einige Versuche über die elektrolytische Herstellung von Natriumamalgam angestellt[1]. Man erhält ein konzentriertes Amalgam, z. B. festes, bei der gewöhnlichen Methode nicht oder nur mit Hilfe hoher Spannungen, weil das Amalgam leichter als das Hg ist und somit an der Oberfläche bleibt. Vf. bringt das Hg deshalb in ein Diaphragmengefäß, welches oben in die gesättigte Kochsalzlsg. eintaucht. Man kann so mit 7 Volt (gegen sonstige 14) bei 25° ein etwa 1,5 proz. Amalgam erhalten. Bei höherer Temp. kann man größere Konz. erreichen, z. B. bei 95° ein 1,6 proz. Amalgam mit 60 % Stromausbeute. Gegen eindringendes Wasser muß man das Amalgam durch eine Schicht geschmolzenen Naphtalins schützen. (Vgl. Brunnel, Z. Elektroch. **7**. 927.)

J. W. Walker und C. S. Paterson untersuchten den Einfluß der Verunreinigungen des Elektrolyten beim Quecksilberverfahren auf die Stromausbeute[2]. Am schädlichsten erwiesen sich Kobalt-, Nickel- und Eisensalze, deren Gegenwart die Stromausbeute bis auf 50 % reduzierte.

M. Wildermann verbesserte im Engl. Pat. Nr. 9803 von 1902 den im Jahrb. **9**. 643 beschriebenen App. zur Chloralkalielektrolyse mit Quecksilberkathode. Ein ausführliches Ref. findet man in der Elektroch. Techn. 1903. 79[3].

Das Engl. Pat. Nr. 26868 von A. Wright beschäftigt sich mit Quecksilberkathoden, jedoch nur mit solchen für elektrolytische Elektrizitätszähler; immerhin will Ref. auf dasselbe aufmerksam gemacht haben, da es einige interessante Beobachtungen enthält[4].

C. Glockenverfahren.

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride[5]. Der App. ist

1) Z. Elektroch. **9**. 244.

2) Trans. Electroch. Soc. **3**. 185 (1903); J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 945.

3) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 703; indentisch mit Franz. Pat. Nr. 325154; ebenda 637 und mit Am. Pat. Nr. 741864; Electroch. Ind. **1**. 589.

4) Ref. s. Elektroch. Techn. **1903**. 93.

5) D. R. P. Nr. 141187.

identisch mit dem von W. Gintl in zwei früheren Am. Pat. beschriebenen[1].

Die umfangreiche Beschreibung des ebenfalls als Glockenverfahren anzusprechenden Verfahrens zur Elektrolyse von Alkalisalzen von W. Bein[2] kann im Auszug nicht wiedergegeben werden[3].

Ebenfalls zu den Glockenverfahren scheint das der Société Savon frères et Co. zu zählen[4].

An dieser Stelle mag auch die elektrische Zelle von R. Johanns erwähnt werden[5] (s. Fig. 116). Mit 7 sind die Anoden, mit 5 die Kathoden bezeichnet, welch letztere aus parallel gespannten Drähten bestehen. Über jeden Kathodendraht ist eine umgekehrte Glasrinne (also mit dem Schlitz nach unten) so gelagert, daß die Wasserstoffblasen oben in der Rinne abgefangen und in den seitlich angebrachten Räumen 4—4 gesammelt werden können.

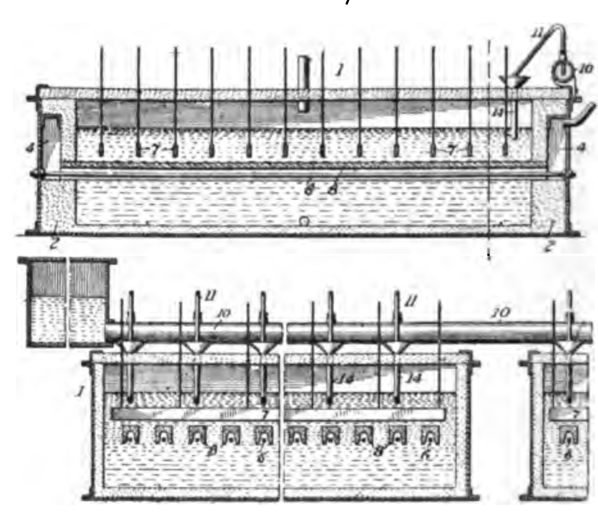


Fig. 116.

D. Ackerverfahren und Diverses.

F. Haber hat das Verfahren der Ackerprozess Co. an Ort und Stelle untersucht und konnte[6] berichten, daß es gut funktioniert. Das Ätznatron der Firma ist wegen seiner Reinheit gesucht, und der Chlorkalk, welchen Acker erzeugt, erwies sich als tadellos.

1) Jahrb. 8. 516, ausführliche Beschreibung mit Abb. in Wagners Jahresber. 1. 309 (1903); Z. angew. Chem. 1903. 550; Chemikerz. 1903. 687.

2) D. R. P. Nr. 142245.

3) Ausführliche Beschreibung mit Abb. in Wagners Jahresber. 1. 312 (1903).

4) Franz. Pat. Nr. 330924; Engl. Pat. Nr. 13119 von 1903; J. Soc. Chem Ind. 1903. 1086.

5) Am. Pat. Nr. 724580; Electroch. Ind. 1. 334.

6) Z. Elektroch. 9. 364.

Bedenklich sind nur die Chlorkalkverluste, die durch das Absaugen des Chlors aus dem Entwickler, bei welcher Gelegenheit große Luftmengen mit in die Chlorkalkkammern gelangen, entstehen. — Die starke Verd. des Chlors durch Luft ist für die Reaktion in den Chlorkalkkammern nicht, wie Acker meint, erwünscht, sondern ganz entschieden nur schädlich. Die Chlorabsorption ist bei so stark verd. Gas naturgemäß eine nur langsame und der Gasstrom ein so rapider, daß zur vollständigen Absorption ganz unmäßig große Kammern gehören würden. Eine Kritik des Ackerverfahrens s.[1]

Über das Verfahren von J. Heibling zur Herstellung von Ätznatron und Ätzkali, Chlor und Salzsäure auf elektrolytischem Wege[2] wird in der Chemikerz. **1903**. 1111 folgendermaßen berichtet: Während der gewöhnliche Sammler die Eigenschaften des Bleis und seiner unlsl. Verbb. benutzt, gründet sich das erwähnte Verfahren lediglich auf die Eigenschaften des fein verteilten Silbers und seiner in den wäss. Lsgg. der Alkalien unlsl. Salze. Sie werden entweder durch mechanische Pressung oder auf elektrischem Wege hergestellt und haben die Bestimmung, das Chlor abwechselnd durch Wirkung eines elektrischen Stromes abzuscheiden und entweichen zu lassen, während die alkalische Base auf Kosten des Lsg-wassers in das Hydroxyd übergeht. Die Elektroden können sich in einem Schutzrohre befinden, doch kann ein solches auch wegbleiben. Geschützt ist der ausschließliche Gebrauch der Elektroden zur Bereitung von kaustischem Natron und Kali, Chlor und Salzsäure.

Brom.

H. Pemsel[3], Verfahren um Brom aus den Endlaugen der Chlorkaliumfabriken auf elektrolytischem Wege freizumachen. Es wird nur ein kleiner Teil der Endlauge elektrolysiert und das entstandene Chlorgas samt dem Elektrolyten mit frischer Endlauge vermischt. Zum Freimachen der in 10 Tonnen Endlauge enthaltenen 30 kg Brom genügt praktisch, indem man mit einer Umsetzung von nur $^1/_4$ des vorhandenen Chlors rechnet, die Elektrolyse von 200 kg Endlauge, welche etwa 27 $^0/_0$ Chlor enthält. Als Elektrolyseur dient eine Holzrinne von rechteckigem Querschnitt, die allseitig geschlossen ist und vom Elektrolyten durch-

1) J. Franklin Inst. **156**. 221; Elektroch. Techn. **1903**. 140; s. ferner J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1085; Chemikerz. Rep. **1903**. 291; Electroch. a. Metall. **3**. 226; L'ind. electroch. **1903**. 66.

2) Franz. Pat. Nr. 330 807; L'ind. electroch. **1903**. 71; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1086.

3) D. R. P. Nr. 145 879.

flossen wird. Sie ist 170 cm lang, 18 cm breit und 40 cm hoch. Die durchfließende Lauge steht 4—5 cm hoch. Die auf der Lauge schwimmende Magnesia wird durch eine in der Nähe des Ausflusses angebrachte Querwand aufgehalten, welche unter den Flüssigkeitsspiegel reicht. Bei einer anodischen Stromdichte von $^1/_2$ Amp./qcm soll J = 7 Amp., V = 3,5 Volt betragen. Der chlorhaltige Elektrolyt wird in einen geschlossenen Mischkasten geleitet, welchem die Hauptmenge der frischen Endlauge kontinuierlich zufließt und in welchem eine gute Mischung der Fll. durch Scheidewände stattfindet, welche die Fl. zwingen, in einer Schlangenlinie zu fließen. Aus dem Mischkasten fließt die Lauge in die Abtreibegefäße, in welchen in der üblichen Weise das Brom mit direktem Dampf kontinuierlich abgetrieben wird.

Elektrische Öfen.

Wright gab[1] eine populär gefaßte Übersicht über elektrische Öfen der Widerstands- und Lichtbogentype mit zahlreichen guten Abbildungen. Vf. bespricht auch die Methode Férys zur Messung der Ofentemperatur[2].

In El. World **41.** 835 wird ohne Nennung des Erfindernamens ein drehbarer elektrischer Röhrenofen normaler Bauart mit elektrisch erhitzten aus Graphitsektoren bestehenden Wandungen beschrieben, in dessen Innern, zwecks Erzeugung einer intensiven Hitze, noch ein Lichtbogen zwischen zwei eingebrachten Elektroden erzeugt wird.

Ebenda 549 ist unter Beifügung guter Abbildungen die Ausrüstung des Owens College-Laboratorium in Manchester mit elektrischen Öfen genau beschrieben. Zur Aufstellung sind gekommen: ein 40 Kw.-Moissan-Lichtbogenofen mit horizontal liegenden Elektroden, ein Ofen mit oberer vertikal stehender Walzenelektrode und unterer Tiegelelektrode, ein Acheson-Carborundum-Ofen, ein 40 Kw. Carbidofen und ein geschlossener elektrisch geheizter Ofen, in welchem Substanzen unter hohem Gasdruck erhitzt werden können.

Ebenda 223 macht ein ungenannter Ref. einige konfuse Bemerkungen über die Möglichkeit, bei den Tempp. des elektrischen Ofens die Elemente zu verlegen.

Minet berichtet[3] in einer mit Abbildungen versehenen Abhandlung über die Geschichte des elektrischen Ofens.

---

1) Cassiers Mag. vom Juni 1903; El. World **41.** 1109.
2) Elektroch. Techn. **1903.** 113; Electroch. a. Metall. **3.** 104.
3) Elektroch. Z. **10.** 56, 89, 119, 141, 166, 191 u. 205.

R. S. Hutton und J. E. Petavel besprachen einige Laboratoriumsöfen in Electroch. Ind. 1. 242[1].

I. J. Brown empfiehlt[2] als Heizkörper für elektrische Öfen ein mit gekörnter Kohle gefülltes Rohr aus feuerbeständiger Masse, vorteilhaft in Form eines U, in das zu erhitzende Material hineinzustellen. Der Strom wird dem granulierten Widerstandsmaterial mittels zweier Kohleelektroden zugeführt. Die Vorrichtung soll zweckmäßig vertikal gestellt werden, damit beim Zusammensinken der Heizmasse keine Stromunterbrechung eintritt.

Einen elektrischen Schmelzapparat zur Reduktion von Gold-, Silber- und Kupfererzen konstruierte R. L. Barnhart[3]. Aus dem betreffenden Erz sollen Stäbe gepreßt und diese als Elektroden für Lichtbogenbildung verwandt werden. Umständliche Beschreibung einer Vorrichtung, um die aus dem Lichtbogen abtropfenden metallischen Bestandteile und die Schlacken voneinander zu trennen[4].

Der elektrische Ofen von J. M. Carere wird in Elektroch. Techn. **1903**. 72 u. 98 etwa folgendermaßen beschrieben: Wid-röhrenofen mit Unterstützung der Erhitzung durch einen im Innern des Rohres mit Hilfe besonderer Elektroden erzeugten Lichtbogen. Eine etwas geneigte, mit Isoliermaterial umgebene Graphitröhre ist durch auf der Innenseite gleichfalls mit Isoliermaterial und mit Graphit ausgekleidete Eisenkappen geschlossen, welche zwei den Strom der Röhre zuführende Graphitringe an diese anpressen. Durch die Metallkappen sind zwecks Erzeugung des Lichtbogens an beliebigen Stellen im Rohrinnern besondere Kohleelektroden isoliert und verstellbar hindurchgeführt[5]. Fig. 117 zeigt einen Querschnitt durch den Ofen.

Einen elektrischen Widerstandsofen für keramische Zwecke beschrieben F. Clerc und M. Köchlin. Der Wid-körper besteht aus einem Eisengitter[6].

Einen elektrischen Ofen mit Reaktionsraum für die Extraktion von Metallen aus Erzen und für die gleichzeitige Raffination der metallischen Produkte beschrieb die Comp. du Réacteur Métallurgique[7].

---

1) S. ferner Elektroch. Z. **9**. 271.
2) Engl. Pat. Nr. 24235 von 1902.
3) Am. Pat. Nr. 724778.
4) Electroch. Ind. **1**. 333.
5) Am. Pat. Nr. 726860; Engl. Pat. Nr. 10194 von 1903; Electroch. Ind. **1**. 353; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 873; Electroch. a. Metall. **3**. 120; Franz. Pat. Nr. 331740; Ind. électroch. **1903**. 83.
6) Franz. Pat. Nr. 320256; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 95.
7) Franz. Pat. Nr. 333366; näheres siehe J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1356; Ind. électroch. **1903**. 85.

M. R. Conley, Verfahren zur direkten Gewinnung von Stahl aus Eisenerzen[1] (Fig. 118—120). Der hochofenartige Ofen

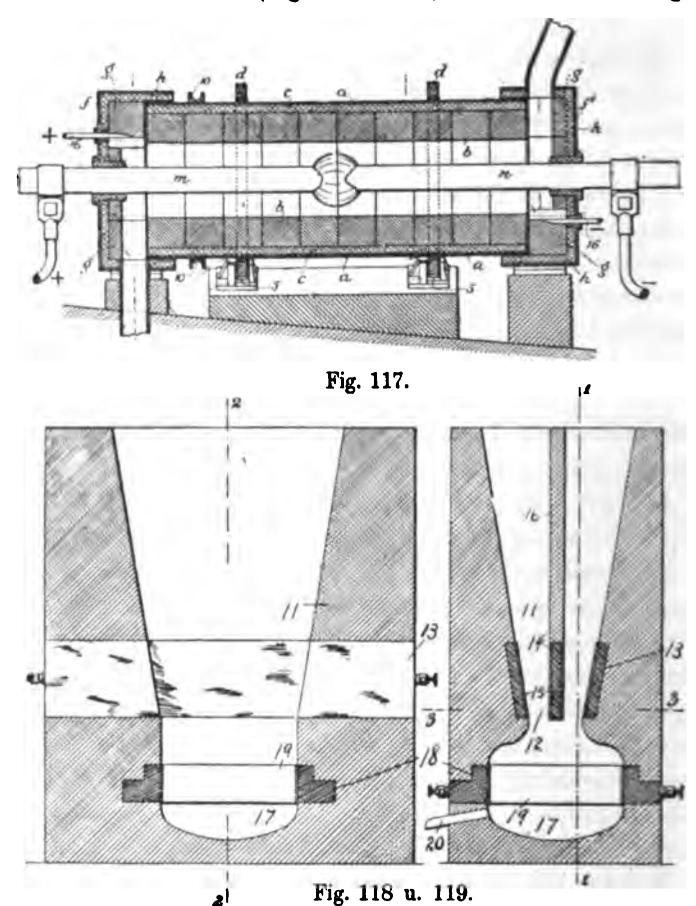


Fig. 117.

Fig. 118 u. 119.

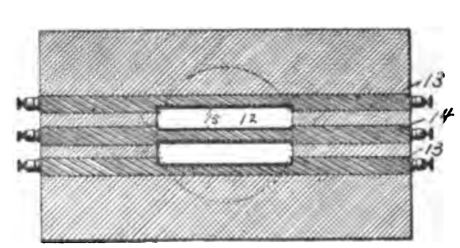


Fig. 120.

ist mit drei nebeneinander liegenden Wid-körpern versehen. Drei andere, über ihnen befindliche erzeugen die zur Reduktion des Erzes erforderliche Temp., während die ersteren das reduzierte Metall in flüssigem Zustand erhalten sollen. Als besonderer Vorteil dieser Anordnung wird hervorgehoben, daß die Wärmeentw. inmitten der Beschickung vorgenommen wird, so daß Wärmeverluste nach Mög-

1) Am. Pat. Nr. 730746; Electroch. Ind. 1. 426; El. World 41. 1048.

lichkeit vermieden sind. Einem Angriff der Kohlewid-körper durch die Beschickung begegnet Conley dadurch, daß er erstere in die Wandung des Ofens einbettet oder indem er sie mit feuerfester Schutzmasse umkleidet. Indem man der Beschickung nicht mehr Kohle beimengt, als zur Reduktion eben nötig, erhält man sogleich Stahl. Auch pulverförmige Erze lassen sich ohne die sonst unvermeidliche vorherige Brikettierung in diesem Ofen direkt verarbeiten.

A. Emter und Timme beschrieben einen elektrischen Laboratoriumsofen mit Platindrahtwid-heizung (Muffelofen)[1].

In seinem Verfahren zum elektrischen Schmelzen von Metallen und Metallverbindungen benutzt G. Egly einen elektrischen Ofen, in welchem die untere, auf der Herdsohle horizontal gelagerte Kohleelektrode von einer leitenden, aus Magnesia und Flußspat, Rutil usw. gebildeten Schlacke bedeckt ist, die feuerbeständig genug ist, um bei der Schmelztemp. des aus dem Erz zu reduzierenden Metalles (Ni, Fe) fest zu bleiben[2].

In dem elektrischen Schmelzofen von J. Elsner mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswidd. bilden die schräg gelagerten Roststäbe einen Krippenrost, in welchem die tiefer liegenden Enden der Stäbe der höchsten Temp. ausgesetzt sind, während die anderen stromfreien Enden in Kammern frei so aufgehängt sind, daß sie sich frei ausdehnen und während des Betriebes ausgewechselt werden können[3].

A. Eimer beschrieb einen kleinen elektrischen Widerstandsmuffelofen[4] zum Erhitzen kleiner Stücke für zahnärztlichen Gebrauch usw., auch für Verbrennungen bei chemischen Analysen usw. (Fig. 121).

F. A. J. Fitzgerald berichtete über elektrische Widerstandsöfen[5]. Er unterscheidet diejenigen, bei welchen der Strom durch die ganze Beschickung geht (Achesons Graphitofen), von denen, bei welchen der Strom bestimmte Bahnen passiert (Carborundum- und Siloxikonofen). Derselbe stellte theoretische Betrachtungen über die Konstruktion von Widerstandsöfen an[6].

---

1) Chemikerz. **1903**. 455.

2) Electroch. Ind. **1**. 466; El. World **42**. 143; Electroch. a. Metall. **3**. 174; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 917.

3) D. R. P. Nr. 144336, Abb. in Wagners Jahresber. **1**. 498 (1903).

4) Am. Pat. Nr. 736509, 736917; Electroch. Ind. **1**. 504, Abb. ebenda 297; El. World **42**. 346.

5) Trans. Electroch. Soc. vom Sept. 1903; Electroch. Ind. **1**. 481.

6) N. Y. El. Rev. **43**. 444; ausführliches Referat Elektroch. Techn. **1903**. 124.

W. S. Franklin, Elektrischer Ofen[1]. Der kugelförmige, unten mit Abstichöffnung versehene Hohlraum innerhalb des aus feuerfestem Material gemauerten Ofens ist oben zu einer trichterförmigen Einfüllöffnung ausgeweitet. Durch diese wird die frische Beschickung und die eine Elektrode eingeführt, während die andere durch das im Ofen erschmolzene Metall gebildet wird. (Fig. 122.)

O. Frölich berichtete über einen neuen elektrischen Widerstandsofen[2]. Die Wände des Ofens sind aus einzelnen Teilen, „Heizsteinen", zusammengesetzt, welche mit passenden Elektroden verbunden sind. Die Temp. läßt sich bis auf 1600° bringen. Nähere Angaben über die Konstruktion des Ofens fehlen. Interessant

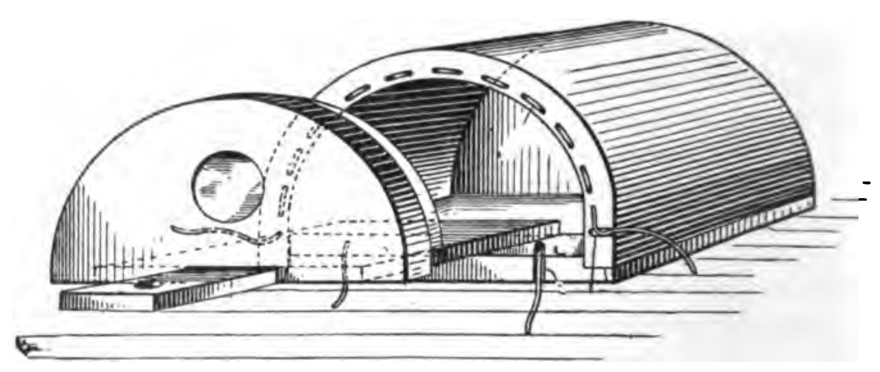


Fig. 121.

ist die Diskussion zu diesem Vortrage[3], in welcher W. Nernst mitteilte, daß reine Oxyde unter 1700° nicht merklich leiten, wohl aber Gemische.

Einen elektrischen Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm konstruierte Ch. Grange[4].

P. Gabreau, Schmelzung durch Elektrizität[5]. Ein oder mehrere feststehende oder helikoidal, linear oder rotierend sich bewegende Lichtbogen in einem Ofen.

P. Girod, Elektrischer Ofen[6].

1) Am. Pat. Nr. 742852; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1299; El. World **42**. 805.

2) Z. Elektroch. **9**. 628.

3) Ebenda 629.

4) Näheres s. unter Metalle und Chemikerz. **1903**. 330, Abb. ebenda und Wagners Jahresber. **1**. 130 (1903).

5) Franz. Pat. Nr. 323831; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 500; Elektroch. Techn. **1903**. 130.

6) S. unter Glas und J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1054; Ind. électroch. **1903**. 63, 72; Franz. Pat. Nr. 329822.

E. E. Gold erhielt nach El. World **41.** 1063 ein Patent auf einen elektrischen Ofen zur Verkokung beliebiger organischer Materialien. Die Anmeldung desselben soll bereits aus dem Jahre 1896 stammen.

A. Guntz, Über Widerstandsöfen, hat die Platinspirale des bekannten Heräus-Laboratoriumsofens mit Magnesium- oder Calciumaluminat umgeben und das ganze mit Asbest umkleidet. Vf. gibt Vorschrift für die Herst. und Benutzung dieser Ofen[1].

C. Grivolas umgibt in seinem elektrischen Widerstandsofen die Heizdrähte mit Asbest, welcher mit Tonerdesalzen getränkt ist, die nach dem Erhitzen eine isolierende Schicht von Tonerde hinterlassen[2].

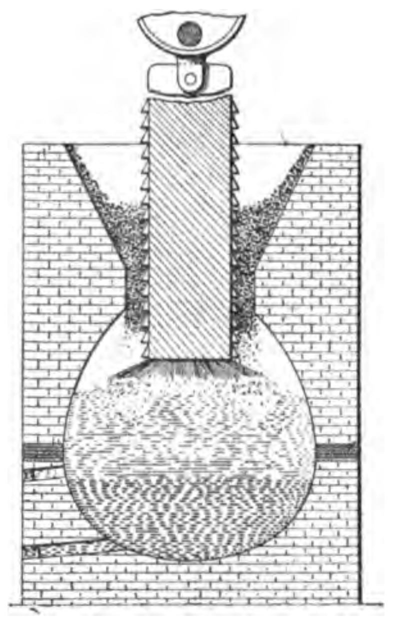


Fig. 122.

W. C. Heräus. Der Heizwid. dieses bekannten Laboratoriumofens wird durch Platinfolie von solcher Stärke gebildet, daß sie einerseits dick genug ist, um, ohne eines besonderen Trägers zu bedürfen, auf den zu heizenden Körper aufgelegt werden zu können, andererseits dünn genug, um sich durch den leichtesten Druck den Flächen des zu heizenden Körpers anzuschmiegen[3]. Über denselben Ofen berichtet E. Haagn, Chemikerz. **1903.** 7 und W. C. Heräus, ebenda 175[4].

Über die elektrischen Öfen zur Darstellung von Eisen und Stahl von H. Harmet s. unter Metalle und[5].

Über die elektrischen Öfen von P. L. T. Heroult s. unter Metalle und[6].

---

1) Z. Elektroch. **9.** 939.

2) Franz. Pat. Nr. 326102; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 804; vgl. desselben Franz. Pat. Nr. 326103 ebenda.

3) D. R. P. Nr. 142152.

4) Vgl. F. Krafft, Ber. chem. Ges. **36.** 1690.

5) Electroch. Ind. 587; Am. Pat. Nr. 742315/16 u. 742419; Chemikerz. **1903.** 773, 814, 815.

6) El. World **41.** 444 (gutes Referat), ebenda **42.** 101; Electroch. Ind. **1.** 467 u. 287; Am. Pat. Nr. 721703 u. 733040; Engl. Pat. Nr. 3912 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 217.

Einen kleinen elektrischen Wid-ofen für zahnärztliche Zwecke konstruierte F. Hammond[1].

F. E. J. Hatch beschrieb einen Ofen mit gleichmäßig verteilter Widerstandserhizung[2]. Ein Metallzylinder ist mit feuerfesten Steinen ausgekleidet, welche von Porzellanröhren durchzogen werden. Letztere sind mit Kohlestäben oder gekörnter Kohle vollgestopft, welche durch Federdruck stets dicht zusammengepreßt werden. Sie dienen als Wid-körper. Auf solche Weise ist die Beschickung des Ofens im Innern des aus feuerfestem Material gefertigten Rohres vor Berührung mit den Strom leitenden Teilen geschützt.

Die Elektrochemie hoher Temperaturen behandelten R. S. Hutton und J. E. Petavel[3].

Den elektrischen Ofen von A. A. Shade demonstriert die Fig. 123. Um das Herabfallen der Beschickung zu verlangsamen, ist der Schacht zickzackförmig konstruiert[4].

Einen elektrischen Muffelofen für zahnärztliche Zwecke bauten A. M. Hewett und J. C. Smith[5]. — Die bereits im letzten Jahrbuch erwähnten elektrischen Röhrenöfen von H. N. Potter wurden in der Electroch. Ind. 1. 187 genau beschrieben[6].

A. Kalähne[7] beschrieb einen Wid-ofen, bestehend aus einem mit dünnem Nickeldraht umwickelten und mit Asbestschnur umkleideten Porzellanrohr. Er verträgt Tempp. bis 1000° C.

Über A. Kellers elektrischen Stahlofen s. unter Metalle und[8].

Über C. G. Patrik de Lavalle's ausgezeichneten elektrischen Zinkofen s. unter Metalle und[9].

---

1) Electroch. Ind. 1. 250; J. Soc. Chem. Ind. 1903. 371; Am. Pat. Nr. 720024.

2) Am. Pat. Nr. 741333; El. World 42. 685; Electroch. Ind. 1. 588; Elektroch. Techn. 1903. 146.

3) Chem. Centr. 1. 430 (1903); Electroch. a. Metall. 3. 228.

4) Am. Pat. Nr. 713923; Electroch. Ind. 1. 186. Verbesserungen dieses Ofens werden von demselben Erfinder im Am. Pat. Nr. 722411 beschrieben, Electroch. Ind 1. 287.

5) Am. Pat. Nr. 714373, ebenda 187.

6) Am. Pat. Nr. 715505—715509; vgl. auch desselben Am. Pat. Nr. 719507, Elektrischer Röhrenofen mit Wid-körper aus Leitern zweiter Klasse (Nernstkörper).

7) Drudes Ann. Phys. 2. 257 (1903).

8) J. Soc. Chem. Ind. 1903. 371; Engl. Pat. Nr. 15271 von 1902, Electroch. Ind. 1. 420, Vortrag vor dem Engl. Iron a. Steel-Institute, s. a. London Electrician 2. 283, 290, 291 (1903); s. ferner das D. R. P. Nr. 140838 von Keller u. Leleux; Wagners Jahresber. 1. 499 (1903).

9) Electroch. Ind. 1. 425; El. World 41. 1014; 42. 346; Am. Pat. Nr. 729614; Chemikerz. 1903. 18; Schwed. Pat. Nr. 14974; vgl. desselben D. R. P. Nr. 137347; Chem. Centr. 1. 114 (1903).

F. de Mare konstruierte einen Widerstandsofen für Heizzwecke, bestehend aus einem allseitig geschlossenen Metallrohr, welches mit gegen Kohle indifferenten Gasen, Wasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure oder Siliciumwasserstoff (!), Ölgas, Essigäther, Essigsäure (!!) gefüllt wird und in dessen Innerem der Kohlewid. angebracht ist. (El. World 42. 842.)

Das Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Öfen von Minet und Neuburger, welches bereits im Jahrb. 9. 562 genannt ist, wurde ausführlich beschrieben[1].

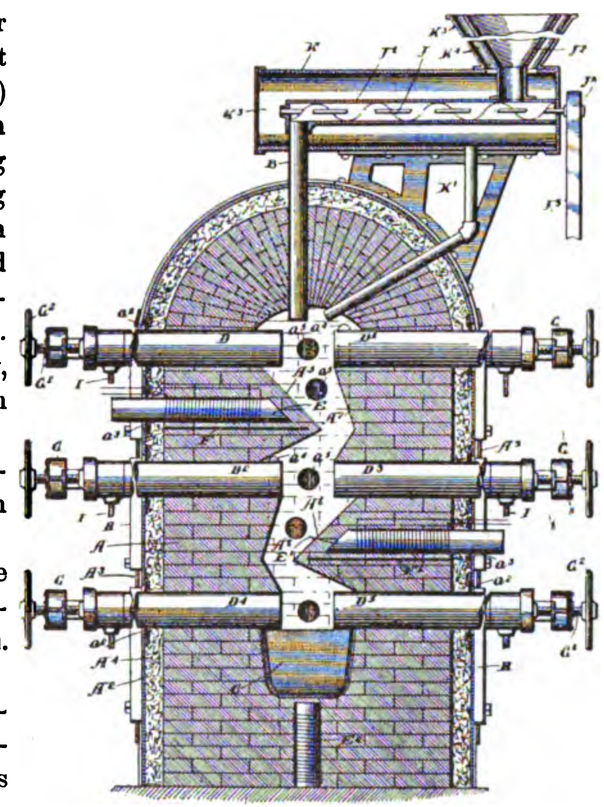


Fig. 123.

Mc. Nutt beschrieb einen kleinen Laboratoriums-Lichtbogenofen ohne wesentliche Neuerungen. (Electroch. Ind. 1. 322.)

Die chemisch-elektrische Fabrik Prometheus beschrieb in ihrem D. R. P. Nr. 139044 ihre bekannten elektrischen Heizkörper, Glimmerplatten mit aufgebrannten Glanzedelmetallschichten.

J. W. Richards berechnete den Nutzeffekt elektrischer Öfen bei der Darst. von Graphit (38%), Tonerde aus Bauxit (74%), Carborundum (76,5%), Calciumcarbid (62%) und des Acker-Verfahrens (63%)[2].

---

1) D. R. P. Nr. 133495; Elektroch. Z. 10. 106.

2) Z. Elektroch. 9. 308; Elektroch. Z. 9. 255; Übersetzung aus Trans. am. Electroch. Soc. 2. 51 (1902).

F. le Roy benutzt in seinem elektrischen Ofen zum Kalkbrennen Metallsilicide als Wid-körper zum Heizen der Luft, welche durch den Kalk geblasen werden soll[1].

Über den bereits im Jahrb. **9**. 665 erwähnten Ofen von Ruthenberg s.[2]

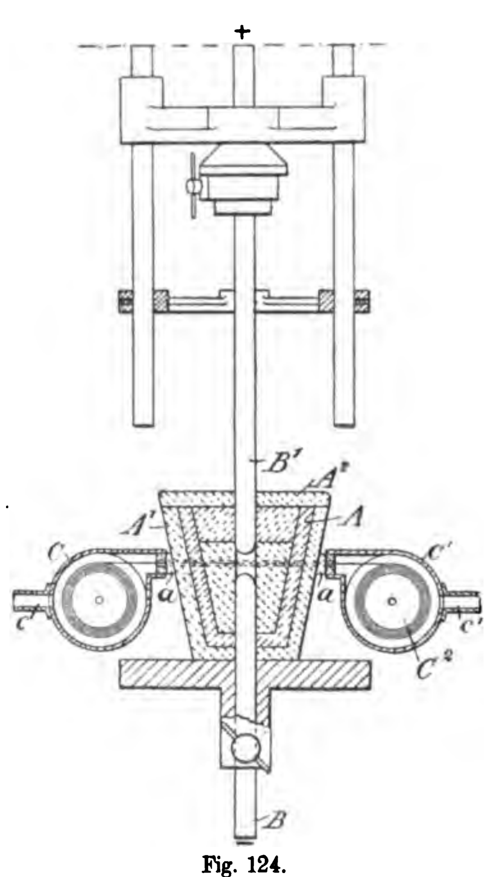


Fig. 124.

Einen Widerstandsofen mit Wid-körpern aus Kohlepulver beschrieb Rievers[3].

Über die Öfen der Soc. electro-métallurgique française zur Darst. von Eisenlegierungen, Chrom und Mangan s.[4]

Über den elektrischen Ofen von E. A. Sjöestedt, der insbesondere zum Verarbeiten von Eisenerzen bestimmt ist, s. unter Metalle und[5].

Der elektrische Ofen mit drehbarer Ofensohle der Union Carbide Co. ist in der Elektroch. Z. **10**. 147 beschrieben[6].

Einen elektrischen Muffelofen für zahnärztliche Zwecke beschrieb R. Winter[7].

Die elektrischen Öfen zur Behandlung von Erzen mit strahlender Wärme von F. W. Howarth und Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag scheinen mit De Lavalle's Zinköfen identisch zu sein[8].

---

1) Franz. Pat. Nr. 320659; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 139.

2) Elektroch. Z. **10**. 216; D. R. P. Nr. 138659; vgl. auch Chemikerz. Rep. **1903**. 15. 3) London Electr. **50**. 669.

4) Wagners Jahresber. **1**. 136 (1903); D. R. P. Nr. 139904 u. 142830; Franz. Pat. Nr. 318638; Ind. électroch. **1903**. 12; s. auch Abschnitt „Metalle".

5) Electroch. Ind. **1**. 353; Am. Pat. Nr. 726364.

6) D. R. P. Nr. 134028.

7) Am. Pat. Nr. 724069; Electroch. Ind. **1**. 333.

8) Engl. Pat. Nr. 9932 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1054; Franz. Pat. Nr. 325895; ebenda 748; Franz. Pat. Nr. 331337; ebenda 1299; s. auch unter Metalle.

Der elektrische Ofen von W. L. Voelker zum Ausglühen von Fäden für Glühlampen ist in Fig. 124, welche weiterer Erläuterungen nicht bedarf, wiedergegeben.

Über die Behandlung der Nickel-Heizkörper von A. Vogt s.[1]

Galvanotechnik und verwandte Gebiete.

A. Literatur.

W. Pfanhauser behandelte in seinem Werke „Die Galvanoplastik" (bei Wilh. Knapp, Halle a. S. 1904) vorwiegend die Reproduktionsverfahren, welche im Dienste der Kunst und der damit zusammenhängenden Industrieen für die Galvanoplastik von Bedeutung sind. — G. Langbein edierte die 5. Auflage von seinem Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge[2].

Über ein Werk von A. Philip: The Electroplating and Electrorefining of Metalls s.[3]

W. Pfanhauser machte sich durch eine Zusammenstellung über die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre verdient[4]. — Stockmeier lieferte wieder eine Übersicht über eine größere Anzahl neuer Vorschläge auf diesem Gebiete[5].

H. Danneel berichtete ausführlich über Galvanoplastik und Galvanotechnik auf der Gewerbeausstellung in Düsseldorf im Jahre 1902, insbesondere über die großartige Ausstellung der Elmore-Gesellschaft[6]. — Haas[7] wandte sich gegen das rezeptive Arbeiten der Galvanotechniker und empfahl diesen die gewissenhaft messende Verfolgung aller Vorgänge. — Der um die Ausbildung der österreichischen Galvanotechniker sehr verdiente Dr. H. Paweck schrieb über die Meisterkurse für Galvanotechniker im Gewerbeförderungsdienst des Wiener Handelsministeriums[8].

---

1) Elektroch. Techn. **1903**. 155; D. R. P. Nr. 135361.
2) J. Klinghardt, Leipzig 1903; Z. Elektroch. **9**. 797.
3) Electroch. Ind. **1**. 226; London, Lockwood and Son.
4) W. Knapp, Halle a. S. 1903.
5) Chemikerz. **1903**. 697. 6) Z. Elektroch. **9**. 97.
7) El. World **41**. 412; s. auch dieses Jahrb. S. 824. 8) Elektroch. Z. **9**. 230.

B. Oberflächenbehandlung.

B. Setlik besprach in einem Artikel: Über natürliche und künstliche Patina, sowie Reinigung und Konservierung von Altertümern u. a. die Erzeugung einer künstlichen Patina auf elektrolytischem Wege. Zur Reinigung inkrustierter Altertümer empfiehlt es sich, die Gegenstände als Kathode in Lsgg. von KCN, NaOH, HCl oder NH_4Cl zu benutzen[2].

A. H. Sirks[1] berichtete nochmals über die Vorteile der Metallätzung mittels des elektrischen Stromes.

Vorschriften über rein chemische Methoden zum Färben von Metallen gab A. Halfpap[3].

H. Bremer überzieht elektrisch leitende Gegenstände mit Metallen oder überträgt Stoffe vermittelst des elektrischen Lichtbogens, indem er den Lichtbogen unmittelbar zwischen dem zu übertragenden und dem zu überziehenden Stoff erzeugt. Bei Verwendung von Kohle als einer Elektrode kann durch die Wanderung der einzelnen Kohleteilchen die Oberflächenhärtung von Eisen erzielt werden[4].

A. P. Kitsee[5] empfiehlt zwecks Schonung der bei der Reinigung mit verd. Säuren sonst stark leidenden Metallbänder bei Papiermaschinen das Band in Salpetersäure zur Kathode zu machen und auf diese Weise während des Hindurchziehens durch die Säure mit Hilfe einer Kupferanode Kupfer auf ihm niederzuschlagen.

T. J. Zoeller reinigt metallische Filterplatten von Niederschlägen, indem er sie ein paarmal abwechselnd zur Anode und Kathode macht, oder indem er sie als Wechselstromelektrode benutzt[6].

Hawkins beschrieb das Polieren und Plattieren von Metallen in einer von der Electroch. Ind. 1. 464, 544 empfohlenen Abhandlung des American Jeweller[7].

V. E. Prétot und E. Verschave benutzen während des Temperns von Stahldraht zum Erwärmen des Drahtes eine Vorrichtung, bestehend aus zwei Walzenpaaren, welche mit den Polen einer Stromquelle verbunden sind und zwischen welchen der Draht hindurchgeführt wird. Er läßt sich auf diese Weise bequem auf die nötige Temp. erhitzen[8].

---

1) Chem. Centr. 1. 1446 (1903), vgl. Coles; Electroch. a. Metall. 3. 203
2) Vers. K. Acad. van Wetens. 3. 217 (1902).
3) Chemikerz. Rep. **1903**. 256.
4) D. R. P. Nr. 139594. 5) Elektroch. Techn. **1903**. 130.
6) Am. Pat. Nr. 736669; Electroch. Ind. 1. 591.
7) El. World **41**. 571; ebenda **42**. 695.
8) Franz. Pat. Nr. 321332; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 217.

Milton und Larke untersuchten die durch Seewasser hervorgerufene Korrosion auf Kupfer, Eisen, Messing, Münzmetall usw.[1]

A. A. Knudsen sprach über die durch elektrische Starkströme verursachten Korrosionen von Eisenkonstruktionen, Rohrleitungen usw.[2]

Entzinnung und Ähnliches.

Über die Entzinnungsgesellschaft The British Electric Separation Co. s. Electroch. a. Metall. **3**. 101.

Über die Wiedergewinnung von Nickel aus Anodenabfällen s. Beckwith[3].

Die Entzinnung von Weißblechabfällen wird u. a. von den Bremer Metallwerken G. m. b. H. Hemelingen betrieben[4].

C. F. Burgess fand, daß die elektrolytische Entmessingung von Eisen in Salpeterlsg. möglich ist, in welcher Eisen passiv wird. Man kann auf diese Weise Cu, Hg, Pb, Sn und ähnliche elektronegative Metalle vom Eisen entfernen, nicht aber das ebenfalls passiv werdende Ni. Fe wird in Salpeterlsg. erst passiv, wenn der Strom einige Zeit hindurchgegangen ist, schneller, wenn etwas Nitrit zugegen ist[5].

A. K. Eaton entzinnt Abfälle in Natriumbisulfatlsg. und elektrolysiert sodann die Fl.[6]

Gould erhielt auf sein bereits im Jahrb. **1**. 668 beschriebenes Entzinnungsverfahren das Am. Pat. Nr. 718927[7].

Über die bereits im Jahrb. **8**. 570 erwähnte Entzinnungsmethode von Hemmingway s.[8]

Über die Behandlung der Zinnrückstände und Erze durch Elektrolyse berichtete A. Jouve[9].

J. B. C. Kershaw publizierte ein unvollkommenes Referat über Entzinnung[10].

Einen Korb besonderer Konstruktion zum Aufnehmen der Weißblechabfälle bei der Entzinnung bauten M. Laernoes und J. Dunn[11]. Dieselben schlugen in ihrem Am. Pat. Nr. 737423 eine verbesserte Eisenblechkathode für Entzinnungsbäder vor.[12]

1) Electroch. Ind. **1**. 361
2) El. World **41**. 683. 691.
3) Electroch. Ind. **1**. 499.
4) Elektroch. Z. **9**. 253.
5) Electroch. Ind. **1**. 483; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1356.
6) Am. Pat. Nr. 723197.
7) Electroch. Ind. **1**. 251; El. World **41**. 198.
8) Chemikerz. **1903**. 814; Engl. Pat. Nr. 8759 von 1902.
9) Electricien **26**. 69.
10) N. Y. El. Rev. **42**. 367.
11) Am. Pat. Nr. 734894; Electroch. Ind. **1**. 469; El. World **42**. 225.
12) Electroch. Ind. **1**. 506.

Bergmann empfahl zur Entzinnung den Weißblechabfällen (Lsg-elektrode) Kupferoxyd als depolarisierte Elektrode gegenüberzustellen und den bei dieser Kombination auftretenden Strom zum Niederschlagen des Zinns aus der in einem zweiten gleichartigen Bade erhaltenen Lsg. zu gewinnen[1].

L. G. Luis entzinnt unter gleichzeitiger Erzeugung von elektrischer Energie, indem er die Weißblechabfälle als Anoden Kohlekathoden gegenüber in Seewasser aufhängt, wobei nach Schließung des Stromkreises die Hauptmenge des Zinns in den Elementen selbst vom Eisen getrennt wird, während der Rest in einem alkalischen Entzinnungsbade gewonnen wird, zu dessen Speisung der von den Elementen während der Entzinnung gelieferte Strom verwendet werden kann[2].

J. Matthews und W. Davies erhielten das Am. Pat. Nr. 715281 auf ihren im Jahrb. 8. 570 erwähnten Entzinnungsapparat. — Dieselben ließen sich unerhebliche Verbesserungen an einem Kathodenhalter für Entzinnungsbäder schützen[3].

H. Paweck berichtete in einem Artikel, Fortschritte der Metallurgie[4], ausführlich über das Entzinnungsverfahren der Fabrik Elektron in Pfaffstätten bei Wien[5].

Über das Entzinnungsverfahren von A. Twynam s.[6]

L. Wirtz entzinnt rein chemisch in Salzsäure und fällt das Zinn mit Zink aus[7].

C. Apparate.

H. W. Bötz (Columbus Elektrizitäts-Ges.) baute einen Elektroplattierapp. für Bleche[8].

Über den elektrolytischen Apparat von F. J. Briggs s.[9]

L. P. Burrovs baute einen elektrolytischen Apparat mit Vorrichtung zur kontinuierlichen Fl-strömung[10].

---

1) Am. Pat. Nr. 736924; Electroch. Ind. **1.** 506; El. World **42. 389.** Über das gleiche Verfahren s. Jahrb. **9.** 668.

2) Am. Pat. Nr. 142433; eine gebührende Kritik dieses Verfahrens s. Elektroch. Techn. **1903.** 116.

3) Am. Pat. Nr. 727549; Electroch. Ind. **1.** 393.

4) Z. Elektroch. **9.** 192.

5) Im Jahrb. **9.** 668 steht versehentlich Pfaffendorf.

6) Electroch. a. Metall. **3.** 29; vgl. Jahrb. **9.** 668.

7) Engl. Pat. Nr. 20496 von 1902.

8) Am. Pat. Nr. 725208; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 638; El. World **41.** 753.

9) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 704; Am. Pat. Nr. 727889.

10) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1054; Am. Pat. Nr. 737554.

Einen Apparat zur Plattierung von Druckwalzen baute die Calico Printers Assoc. Ltd. und W. Cotsworth[1].

Einen Elektroplattierapparat mit kontinuierlicher Materialanfuhr auf einer Kette ohne Ende konstruierte J. Bailey[2].

Columbus Elektrizitäts-Ges. m. b. H., Abstandsregler für galvanische Bäder zum Verzinken von Blechen. Um die Bleche bequem einhängen und entfernen zu können, werden die Abstandsregler so angeordnet, daß sie alle zugleich mit einem Handgriffe an die Kathode angelegt und nach beendigter Galvanisierung wieder zurückgezogen werden können. Die Abstandsregler werden zweckmäßig hinter den beiderseits des Bleches angebrachten Anoden an Rahmen befestigt, welche in Parallelführung den Anoden genähert werden können, wobei die Abstandshalter die Anoden durchdringen und sich gegen das Blech gleichzeitig anlegen[3].

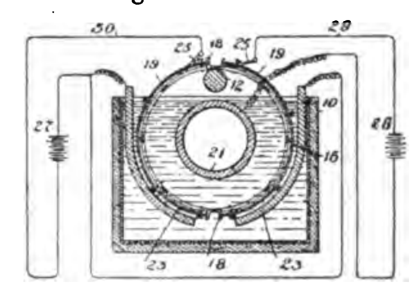


Fig. 125.

J. W. Cornelius und J. Niemer beschrieben geeignete Anoden- und Kathodenhaken für galvanische Bäder[4].

S. Cowper-Coles stellte einige der Appp. zusammen, welche für lokale Elektroplattierung verwandt werden[5]. — Derselbe ref. über die gebräuchlichen Methoden zur schnellen Bewegung von Elektrotypieen[6].

J. B. C. Kershaw ref. über die altbekannten Verkupferungsverfahren von Dessolle, Thofern und J. C. Graham[7].

L. Dessolle baute einen Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Reflektoren mit einer Art Planetenbew. der Kathode zum Zwecke der Verhinderung der Bildung von Unebenheiten und der Verwendung stärkerer Ströme[8].

---

1) Engl. Pat. Nr. 5538 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 306; Elektroch. Techn. **1903**. 33.

2) J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 306; Engl. Pat. Nr. 15735 von 1902.

3) D. R. Pat. Nr. 144548; Engl. Pat. Nr. 15128 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 805; Franz. Pat. Nr. 328282.

4) Am. Pat. Nr. 737353; Electroch. Ind. **1**. 506.

5) Electroch. a. Metall. **3**. 336.

6) Ebenda 341.

7) N. Y. El. Rev. **42**. 405.

8) Franz. Pat. Nr. 331265; Ind. électroch. **1903**. 69; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1136; Chemikerz. **1903**. 1111.

Ch. R. Fletcher biegt zu verkupfernde oder zu vermessingende Eisenbleche in Zylinderform und gruppiert die Anoden im Innern und an der Außenfläche der Zylinder, so daß beide Flächen gleichzeitig plattiert werden können[1] (s. Fig. 125).

H. C. Harrison richtet gegen senkrechte, rotierende Kathodenwalzen aus dicht herumstehenden Rohren tangentiale Fl-strahlen, wobei eine lebhafte Fl-bew. erzeugt und die Verwendung hoher Stromstärken möglich wird. Die Niederschläge fallen dicht, homogen und gleichmäßig aus[2].

C. J. Henry brachte unerhebliche Verbesserungen an Kathoden an, auf welchen abziehbare Metallschichten niedergeschlagen werden sollen[3].

Einen Elektroplattierapparat mit rotierender Trommel für das Kathodengut baute F. V. Hubert[4].

F. W. Kann erfand konstruktive Neuerungen an Anodenhaken[7].

W. Phanhauser berichtete über seine voltametrische Wage.[5] Über diese hat sich zwischen ihm und H. Langbein eine Diskussion entsponnen, auf die Ref. verweisen muß[6].

A. J. A. G. Marichal konstruierte einen Elektroplattierapparat mit kontinuierlicher Fl-bew.[7]

Einen galvanotechnischen Apparat mit Aluminiumkathode baute E. Müller[8].

C. V. Pratt baute einen Apparat zum Verzinken der Innenfläche von ringförmigen Körpern von der in der Fig. 126 mit *A* bezeichneten Gestalt. Alle diese Körper sitzen auf dem Metallblech *11* auf, welches mit dem negativen Pol verbunden ist, während die Zinkanoden *8* konzentrisch im Innern der Kathoden angebracht sind[9].

P. E. Preschlin schaltet in die Zu- und Ableitungen für den Elektrolyten in hydraulisch und elektrisch hintereinander geschalteten

1) El. World **42.** 608; Electroch. a. Metall. **3.** 392; Electroch. Ind. **1.** 549.

2) D. R. P. Nr. 140174.

3) Am. Pat. Nr. 724862; Electroch. Ind. **1.** 334; El. World **41.** 656.

4) Engl. Pat. Nr. 8679 von 1903; Franz. Pat. Nr. 320351; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 101.

5) El. World **42.** 971.

6) Ebenda 860. 923. 983; s. auch G. Langbein, Stromausbeute in cyanidhaltigen Silberbädern ebenda 979.

7) Engl. Pat. Nr. 16824 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 873.

8) Z. Elektroch. **9.** 668.

8) Engl. Pat. Nr. 12194 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1093, vgl. desselben Engl. Pat. Nr. 8900 von 1903, ebenda 805.

9) Am. Pat. Nr. 742131; Electroch. Ind. **1.** 590; Electroch. a. Metall. **3.** 395.

Plattierbädern spiralförmig gewundene Gummischläuche, um zur Vermeidung von Kurzschlüssen zwischen den Bädern Widd. in Form von Fl-säulen zu schaffen[1].

A. R. Pritchard konstruierte einen Plattierapparat zum partiellen Plattieren von Blechen[2].

J. A. Wilson erhielt ein Patent auf das im Jahrb. **8.** 571 erwähnte Wanderbad von Snider[3], bezw. auf denjenigen Teil desselben, der sich mit dem Überziehen zylindrischer Metallflächen beschäftigt.

E. Paul erhielt das D. R. P. Nr. 137342 auf eine Vorrichtung zum Galvanisieren kleiner Gegenstände, bestehend in einem Wagen oder Schlitten zur Aufnahme derselben, welcher in dem Bade ruckweise hin und herbewegt wird.

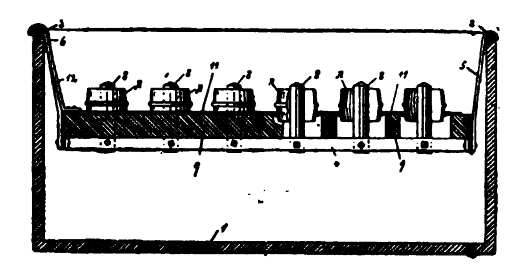


Fig. 126.

J. G. Robergel konstruierte einen Plattierapparat für kleinere Gegenstände mit rotierender Kathodentrommel[4].

H. Sackur sprach über die Einrichtung galvanischer Anstalten[5].

Über den galvanotechnischen Apparat von P. G. Salom s.[6]

Der Elektroplattierapparat für kleine Gegenstände von J. Walters ist in Fig. 127 dargestellt. Eine perforierte drehbare Trommel birgt das Plattiergut und ist mit der gebräuchlichen Stromzuführung versehen. Als Neuerung faßt der Erfinder die Möglichkeit auf, die Gegenstände in derselben Trommel vor dem Plattieren mit Wasser waschen zu können. (!)[7]

Eine rotierende Anode für galvanische Bäder konstruierten H. Welte und F. Riegger[8].

1) D. R. Pat. Nr. 146608; Österr. Pat. Nr. 6316 von 1903.
2) Am. Pat. Nr. 741274; Electroch. Ind. **1.** 590.
3) D. R. Pat. Nr. 137324.
4) Franz. Pat. Nr. 331953; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1199.
5) Z. Elektroch. **9.** 759.
6) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 704; Am. Pat. Nr. 727457.
7) Am. Pat. Nr. 721402; Electroch. Ind. **1.** 289; El. World. **41.** 408.
8) Franz. Pat. Nr. 322953; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 425.

D. Allgemeine Verfahren.

Über Legierungen für galvanoplastische Matrizen s.[1]

J. M. Anderson bringt zwecks Vereinigung metallischer Gegenstände diese in nächste Nähe zueinander, erzeugt auf den einander genäherten Flächen einen galvanischen Niederschlag, erhitzt auf Weißglut und preßt sie dann aneinander. (?)[2]

Burgess und Hambuechen[3] sprachen ihre Ansichten über den physikalischen Charakter der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen galvanischen Niederschläge in einer mit vielen photographischen Abbildungen metallischer Wachstumsformen (vegetations) versehenen Abhandlung aus. Der Galvanotechniker habe es in der Hand, die chemische Zus., die Konz. und die Temp. seiner Lsgg., Stromdichte und Zirkulation zu regulieren. Am wichtigsten sei die Beobachtung der Zus. der Lsgg. Aluminiumsulfat begünstige äußerst vorteilhaft die Natur der Zinkniederschläge aus Sulfatlsg.; eine chemische Wirkung des Zusatzes erscheine ausgeschlossen, dagegen scheine die Viskosität und Oberflächenspannung der Bäder durch gewisse Zusätze verändert und somit die Natur der Niederschläge beeinflußt zu werden. Es scheine, als ob hier oligodynamische Wirkungen vorlägen. Zinksulfatlsgg. aus den Salzkristallen ergaben z. B. andere Niederschläge, als mit H_2SO_4 erschöpfend behandeltes Zink. — Die bekannte Tatsache, daß gewisse Metalle sich leicht, andere sich schwer miteinander legierten, scheine über den Grad der Kohäsion oder Attraktion elektrolytischer Niederschläge gewisse Anhaltspunkte zu geben (Kahlenberg s. w. u.). Aber die Mög-

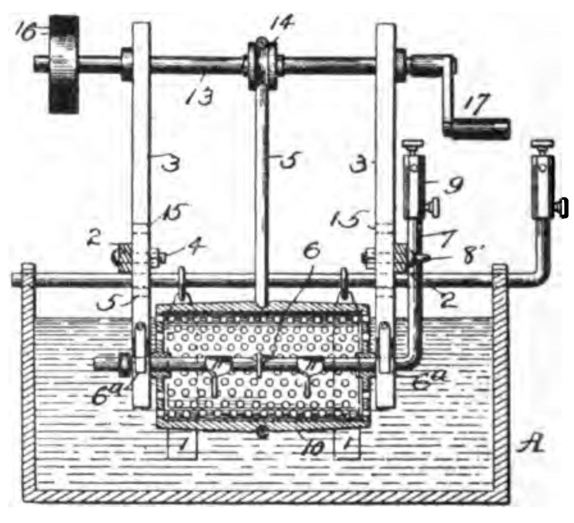


Fig. 127.

1) Elektroch. Z. 10. 128.

2) Engl. Pat. Nr. 10233 von 1903; Electroch. a. Metall. 3. 120.

3) El. World 41. 412; Elektroch. Z. 10. 80, 144; Electroch. Ind. 1. 204.

lichkeit der Bildung einer Legierung sei nicht allein maßgebend. Man müsse vor allem berücksichtigen, daß feste, einander stark genäherte Partikeln stets fest aneinander haften und zwar um so fester, je größer die sich berührenden Oberflächen seien. Deshalb seien rauhe Oberflächen für galvanotechnische Zwecke geeigneter als polierte. Selbstverständlich muß der Elektrolyt die ganze Kathodenfläche gut benetzen; hierzu verhelfen, wie jedem Praktiker bekannt, gewisse empirisch gefundene Zusätze. Die Vff. besprechen schließlich gewisse störende Vorgänge bei der Vernickelung.

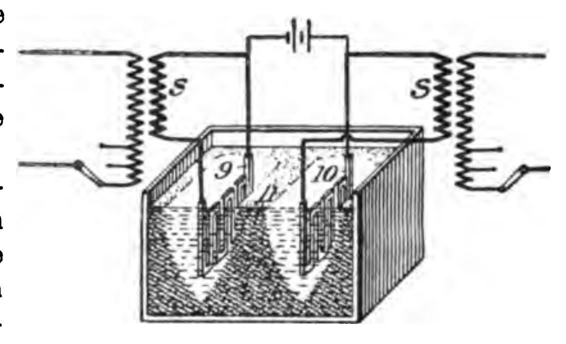


Fig. 128.

Dieselben Vff. erhitzen (Fig. 128) den Elektrolyten, indem sie einen vom Arbeitsstrom unabhängigen Wechselstrom von niedriger Spannung den Elektrolyten passieren lassen. Soll derselbe in Anodennähe erhitzt werden, so wird der Wechselstrom durch diese und eine Hilfselektrode zugeführt[1].

H. van Beck berichtete über die Vorteile der Bewegung des galvanischen Bades[2].

N. S. Keith empfiehlt als Elektrolyten ganz allgemein solche, welche außer dem Salze nicht auch seine freie Säure enthalten, damit die Elektroden in der Ruhe nicht angegriffen werden[3].

A. Darlay's Kontaktverfahren[4] wurde in El. World **42.** 879 besprochen[5].

C. Evesque empfahl behufs Beschleunigung der galvanischen Niederschlagsarbeit die Kathode in ein magnetisches Feld zu bringen[6].

Zur Vermeidung des Ansetzens von Blasen auf der Kathode setzt W. Mc. A. Johnson den Elektrolyten unter verminderten Druck[7].

---

1) Am. Pat. Nr. 732616; Electroch. Ind. **1.** 426; El. World **42.** 62; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 872.

2) Ausführl. Ref. s. Elektroch. Z. **10.** 172.

3) Trans. Am. Electroch. Soc. 1903. **3.** 227; Electroch. Ind. **1.** 345.

4) Jahrb. **8.** 574.

5) Elektroch. Z. **10.** 146.

6) Franz. Pat. Nr. 327054; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 873.

7) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 955. 1249; Am. Pat. Nr. 742412; El. World **42.** 706. 766; Elektroch. Techn. **1903.** 71. 154.

— Derselbe berichtete[1] ausführlich über den physikalischen Charakter galvanischer Niederschläge.

L. Kahlenberg besprach die Legierungsfähigkeit der Metalle als wichtigen Faktor in der Galvanotechnik. Beim Plattieren werden stets in stärkerem oder geringerem Grade Legierungen erzeugt, deren Bildungsmöglichkeit von der Natur der Metalle und den Arbeitsbedingungen abhängt. Von Einfluß sind außerdem die Art der Kathodenoberfläche, Natur und Konz. des Elektrolyten, Temp., Spannung und Stromdichte. Die Legierungskraft der beiden Metalle ist sowohl bezüglich der adhäsiven Kraft des Niederschlages, wie bezüglich der Wid-fähigkeit gegen Korrosion ein bestimmender Faktor. Sie kann als gegenseitige Lsg-tension aufgefaßt werden, und die Adhäsion des Niederschlages wächst mit ihr. Auf diese Punkte habe der Galvanotechniker gründlich Rücksicht zu nehmen[2].

Über Mißbräuche der Galvanotechniker schrieb H. L. Haas[3].

G. Langbein & Co. umgießt die für galvanoplastische Wiedergabe in heißen Elektrolyten bestimmten Gegenstände mit Ausnahme der wiederzugebenden Fläche allseitig mit Gips oder Asbest-Wasserglaskitt oder umkleidet sie an den zu isolierenden Flächen mit einem Mantel aus indifferenten Stoffen, z. B. Schiefer, Marmor, Glimmer[4]. — Derselbe erfand ein Verfahren zur Verhütung des Reißens und Abrollens galvanischer Niederschläge, darin bestehend, daß man auf der Matrize am Rande der Prägung eine oder mehrere unterschnittene Vertiefungen herstellt[5]. — Derselbe erhielt das Franz. Pat. Nr. 320553 auf ein im Jahrb. **9.** 671 erwähntes Verfahren zur Herstellung zäher Niederschläge. — Derselbe patentierte Verbesserungen an den gebräuchlichen Kontaktverfahren[6].

Zwecks Erzeugung dichter Niederschläge wird von der Soc. anon. le Carbone ein geeignetes, poröses, mit dem Elektrolyten durchtränktes Material, z. B. Filz, zwischen die Elektroden gebracht; diese werden unter fortwährender Bewegung dagegen gepreßt[7].

E. Diverse Verfahren.

Niederschläge auf und aus Aluminium. Die Elektroplattierung von Aluminium behandelte E. Fischer[8].

---

1) Electroch. Ind. **1.** 212. 323. 2) Ib. **1.** 201. 3) Ib. **1.** 203.
4) D. R. P. Nr. 144549. 5) D. R. P. Nr. 139372; Elektroch. Z. **10.** 239.
6) D. R. P. Nr. 142925; Wagners Jahresber. **1** 231 (1903).
7) Franz. Pat. Nr. 331930; Soc. Chem. Ind. **1903.** 1199.
8) Chemikerz. **1903.** 987.

F. A. Mc. Dermott[1] empfahl als Elektrolyten für Aluminierung die Lsg. eines basischen Aluminiumsulfates, die so dargestellt wird, daß man durch Al aus einer $CuSO_4$-Lsg. alles Cu ausfällt. Das aus einer solchen Lsg. niedergeschlagene Al soll eine bleigraue Farbe haben, jedoch unter dem Hammer die charakteristische Farbe des Al annehmen; bei zu hohen Stromdichten soll das Al als feines, bleifarbenes Pulver ausfallen. Während der Elektrolyse soll an beiden Elektroden Gasentw. stattfinden, von anhaftenden Gasen müssen sie freigehalten werden. Beim Stehen der Lsg. falle Al_2O_3 aus und die restierende „normale Sulfatlsg." gebe wie eine Chlorid- oder Acetatlsg. bei Stromdurchgang nicht mehr Metall, sondern Al_2O_3 als graues Pulver. Die Elektrolyse soll mit 2 Volt ausgeführt werden.

Verkupfern. Eine ausführliche Abhandlung über die Verkupferung aller möglichen Dinge schrieb S. Cowper-Coles[2].

Über die deutsch-ungarische Elmore-Gesellschaft s.[3] — Über F. E. Elmores Apparat zur Erzeugung und elektrolytischen Verwendung elektrischer Ströme s.[4]

Harrison und Day patentierten unerhebliche Verbesserungen an dem bekannten Verfahren der Herst. von Kupferröhren auf senkrecht stehenden, rotierenden Walzenkathoden[5].

Versilberung. Eine neue, auch für die Silbergalvanoplastik verwendbare Wachsmischung empfahl A. Fischer[2].

E. Jordis und W. Stramer berichteten über Zersetzungen in cyankalischen Silberbädern[7].

J. Powell schrieb über cyankalische Silberbäder[8].

J. Schiele[9] empfahl Eisenblech vor dem Versilbern nicht, wie gebräuchlich, zu verkupfern, da die Unterlage dann öfters durchscheine, sondern zu verzinnen und zwar in einem Bade aus 500 g

---

1) El. World **42.** 975; Electroch. Ind. **1.** 585 (s. ebenda 584), aus Amer. Electrician vom Nov. 1903.

2) Electroch. a. Metall. **3.** 244. 263; Elektroch. Techn. **1903.** 156.

3) Electroch. a. Metall. **3.** 51; Electrician L. **51.** 146; über die Werke in Schladern El. World **42.** 695; Elektroch. Techn. **1903.** 128, ebenda über die Werke in Leeds; vgl. Kershaw, ebenda 18; s. auch Chemikerz. Rep. **1903.** 324.

4) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 371; Engl. Pat. Nr. 26673 von 1901; Franz. Pat. Nr. 327886; Am. Pat. Nr. 736331. 726659; Electroch. Ind. **1.** 428 mit Abb.; Engl. Pat. Nr. 24330 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1134.

5) Franz. Pat. Nr. 314290; Electroch. Ind. **1903.** 156.

6) Chemikerz. **1903.** 1107.

7) Elektroch. Z. **9.** 572.

8) Electroch. Ind. **1.** 513. 551.

9) Am. Pat. Nr. 722148; Electroch. Ind. **1.** 289; Engl. Pat. Nr. 5693 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 873; Franz. Pat. Nr. 320154.

Natriumpyrophosphat, 100 g Zinnchlorür, 50 g Aluminiumnitrat und 50 g Silbernitat in 2 l Wasser.

Vergoldung. C. Göttig berichtete über neue Fortschritte auf dem Gebiete der Metallvergoldung[1].

E. D. Kendall empfahl ein neues Goldbad, bestehend aus einer Lsg. von Kaliumaurat mit wenig Alkali und einem großen Überschuß von Ferrocyankalium[2].

W. Kington empfiehlt, Gold auf unedlem Metall niederzuschlagen, damit der Überzug härter werde. Als Anode soll eine Legierung von 1 Teil Gold, $13^1/_3$ Teilen Kupfer und 2 Teilen Neusilber dienen[3].

Vernickelung. Praktische Erfahrungen über das Vernickeln von Fahrradbestandteilen werden in „Erfahrungen und Erfindungen" **30.** 111 mitgeteilt[4].

Ausführliche Mitteilungen über Nickelanoden mit beachtenswerten Vorschriften über alle bei der Vernickelung vorkommenden Strom- und Spannungsverhältnisse machte O. W. Brown[5].

D. H. Browne berichtete ausführlich über die günstigsten Verhältnisse bei der kathodischen Nickelfällung[6].

H. Bourel beschrieb ein borsäurehaltiges Nickelbad[7].

Nach C. F. Burgess und C. Hambuechen macht eine kleine Menge Gelatine im Bad die Vernickelung glänzender, etwas mehr verdirbt den Niederschlag[8]. — Dieselben empfehlen in einer höchst interessanten Abhandlung ovale Nickelanoden[9].

Th. A. Edison empfiehlt, um Nickelüberzüge auf Stahl fest haften zu machen, die plattierten Gegenstände auf Gelbglut zu erhitzen und auf diese Weise den Niederschlag mit der Unterlage zusammenzuschmelzen[10].

A. Mitressey beschrieb ein neues, Weinsäure enthaltendes Nickelbad[11].

---

1) Z. angew. Chem. **1903.** 417.

2) Am. Pat. Nr. 724107; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 561.

3) Engl. Pat. Nr. 13750 von 1903; Elektroch. Techn. **1903.** 154; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1299.

4) Elektroch. Z. **9.** 247.

5) Electroch. Ind. **1.** 487; Elektroch. Techn. **1903.** 145; Chemikerz. **1903.** 1083.

6) Electroch. Ind. **1.** 348.

7) Franz. Pat. Nr. 326890; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 873.

8) Electroch. Ind. **1.** 205.

9) Ebenda 347; vgl. 515; Elektroch. Techn. **1903.** 129.

10) El. World **42.** 303; Electroch. Ind. **1.** 469; Am. Pat. Nr. 734522; Engl. Pat. Nr. 15037 von 1903; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1054.

11) J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 702; Franz. Pat. Nr. 325458.

H. E. Starrett ließ sich Anoden von elliptischem Querschnitt u. a. für Vernickelung patentieren[1].

Eine besondere Art der Herstellung innen vernickelter Metallgefäße patentierte C. Steinweg[2].

Die Vernicklung mit Phosphatlsgg. studierte W. T. Taggart[3].

Auf wesentliche, aber altbekannte Verbesserungen bei Nickelbädern machte J. Bertrand aufmerksam[4].

Nickelniederschläge auf rotierenden Kathoden besprach J. G. Zimmermann in einer interessanten Abhandlung[5].

Verzinkung. R. Amberg berichtete über die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen[6].

Mechanische Einrichtungen in Zinkbädern beschrieb A. G. Bloxam und Columbus Elektriz.-Ges.[7]

S. Cowper-Coles empfahl seine Verzinkungsanlagen[8].

Ein umkonstruiertes Snydersches Wanderbad empfahl O. Graban[9].

E. Goldberg empfiehlt zur Erzeugung gut haftender Zinkniederschläge dem Chlorzinkbade organische Basen, z. B. Amide, auch Cyanide und Nitrite zuzusetzen. J soll = 0,2 Amp./qdm sein[10].

H. E. Patten empfahl Acetonzusatz zu gesättigter Chlorzinklsg.[11] J = 0,225 Amp./qdm.

Über das vortreffliche Verzinkungsverfahren von Paweck s.[12]

C. T. Pratt beschrieb[13] einen App. zur Verzinkung kleiner Metallgegenstände mit konstruktiven Neuerungen.

---

1) Engl. Pat. Nr. 14823 von 1903; Electroch. a. Metall. **3**. 178; Electroch. Ind. **1**. 469; El. World **42**. 142; Elektroch. Tech. **1903**. 98; Am. Pat. Nr. 733602.

2) Wagners Jahresber. 1903, **1**. 233; D. R. P. Nr. 143576.

3) Chemikerz. Rep. **1903**. 308; J. Am. Chem. Soc. **25**. 1039.

4) Elektroch. Tech. **1903**. 72.

5) Electroch. Ind. **1**. 310, 321.

6) Ber. chem. Ges. **1903**. 2489; Elektroch. Z. **9**. 971.

7) Engl. Pat. Nr. 15128 von 1902; Elektroch. Tech. **1903**. 100, 157; Electroch. a. Metall. **3**. 53; Franz. Pat. Nr. 328282; Chemikerz. **1903**. 1009; Ind. électroch. **1903**. 61.

8) Electroch. Ind. **1**. 263 mit Abb.; vgl. ebenda 263; El. World **41**. 895; Elektroch. Techn. **1903**. 62.

9) Elektrot. Z. 24. 937; Elektroch. Z. **9**. 981; Chemikerz. **1903**. 308.

10) El. World **42**. 101; Electroch. Ind. **1**. 469; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 426, 917; Am. Pat. Nr. 733028; Engl. Pat. Nr. 7923 von 1903; Chemikerz. **1903**. 774; Elektroch. Techn. **1903**. 62, 100.

11) Electroch. Ind. **1**. 418.

12) Jahrb. **9**. 675; Chemikerz. **1903**. 506; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 100, 501, 1356; Am. Pat. Nr. 745378; Franz. Pat. Nr. 323901; Engl. Pat. Nr. 1688 von 1902; El. World **42**. 971.

13) El. World **42**. 723.

A. R. Pritchard konstruierte[1] einen App. für die einseitige Verzinkung von Blechen.

Szirmay und Kollerich erhielten Auslandspatente auf ihr im Jahrb. 9. 675 erwähntes Verfahren[2].

Chr. Weber erfand ein Verfahren zur Verhütung des Rostens bei galvanisierten Gegenständen[3].

Über die Elektrolyse von Zinksulfatlsgg. s. a. W. Strzoda[4].

Lithographie und Verwandtes. J. Rieder publizierte eine Abhandlung über Galvanotechnik und Photographie, die im Auszug nicht wiedergegeben werden kann[5].

F. N. Speller schrieb über galvanische Ätzung für metallographische Zwecke[6].

Eine Maschine zur Oxydierung von Matrizen für Elektrotypie konstruierte C. M. Oliver[7].

Strecker erhielt ein weiteres Patent auf sein im Jahrb. 9. 676 erwähntes lithographisches Verfahren[8].

Ch. J. Reed[9] erzeugt Druckwalzen, indem er einen gußeisernen Dorn mit einer leicht schmelzbaren Legierung überzieht und diese mit Kupfer, Nickel oder Messing plattiert, worauf das Ganze zur Erzielung guter Verb. erhitzt wird. Nötigenfalls erzeugt man obenauf noch eine Schicht eines härteren Metalles, z. B. eine Ni-schicht.

Azoulay beschrieb[10] eine Methode zur Erzeugung von Phonogrammen, durch welche eine Anzahl von Duplikaten von einem Originalphonogramm erhalten werden kann, welches letztere allerdings dabei verloren geht. Auf das Original wird ein 2—3 mm dickes Kupfernegativ niedergeschlagen und dann vernickelt. Diese Form bildet die Grundlage für zwei Prozesse. Nach dem ersten wird die so gewonnene Form über einen Dorn von verkürzt konischer Gestalt gesteckt, mit Wachs vollgegossen, sehr langsam abgekühlt und der Dorn im geeigneten Augenblicke entfernt. Nach dem zweiten wird ein hohler, etwas kürzerer und engerer Wachszylinder in die Form gestellt, erhitzt und durch hydraulichen Druck oder den einer auf

---

1) El. World 42. 685.

2) Am. Pat. Nr. 736565; Electroch. Ind. 1. 506; J. Soc. Chem. Ind. 1903. 805, 1054; Engl. Pat. Nr. 5448 von 1903; Elektroch. Techn. 1903. 84; El. World 42. 346.

3) D. R. P. Nr. 143575; Elektroch. Techn. 1903. 99.

4) Chemikerz. 1903. 741.

5) Z. Elektroch. 9. 911.

6) Electroch. a. Metall. 3. 107.

7) Am. Pat. Nr. 719953; Electroch. Ind. 1. 254.

8) El. World 42. 442; Electroch. Ind. 1. 591; Am. Pat. Nr. 737882.

9) El. World 42. 684.

10) Ib. 41. 86; C. r. vom 17. Nov. 1902.

11 Atm. gepreßten, auf seiner Innenwand aufliegenden Gummibeutel gegen die Innenwand der Form gepreßt. In beiden Fällen löst sich das Wachs nach dem Abkühlen leicht von der Kupferform ab.

Verfahren zur Dekoration keramischer Gegenstände. Man vergleiche hierzu die rein chemischen, aber auch für den Galvanotechniker interessanten Verfahren von Herrmann, Schierack und Duc[1].

A. Neubauer, R. Grotte und F. Kalous imprägnieren Celluloidgegenstände mit einer, mit Aceton versetzten Silberlsg. Das Silbersalz dringt dann in das aufquellende Celluloid gut ein; dann wird wie gewöhnlich mit H_2S leitend gemacht und nun kann man dekorative, fest haftende galvanische Niederschläge auf dem Celluloid erzeugen[2].

Apparate für die elektrochemische Technik.

Diaphragmen.

W. Hittorf untersuchte das Verhalten der Diaphragmen bei der Elektrolyse von Salzlösungen, insbesondere die Wirkungsweise dünner Gelatineplatten, von Häutchen aus Hühnereiweiß, Tonplatten, Agar-Agar, Pergamentpapier, Kollodiummembran usw. und stellte fest, daß sie sich in bezug auf die Osmose sehr versch. verhalten[3].

J. Bernfeld & Co. in Leipzig-Plagwitz fabrizieren durch erhebliche Beständigkeit gegen Alkalien sich auszeichnende Asbestdiaphragmen[4].

E. A. Byrnes beschrieb[5] Diaphragmen, bestehend aus gekörntem Magnetit, Ilmenit, Chromeisenstein, Glas- oder Porzellanpulver, welche auf geeignete Unterlage in der erforderlichen Dicke aufgebracht werden.

C. F. Böhringer u. Söhne erhielten das Franz. Pat. Nr. 323088 auf die Buchner-Diaphragmen[6].

---

1) D. R. P. Nr. 147562, 147583 und 145629; Chemikerz. **1903**. 1259, 1260 und 1138.

2) D. R. P. Nr. 139447.

3) Z. physik. Chem. **43**. 238; Z. Elektroch. **9**. 422.

4) Electroch. a. Metall. **3**. 175.

5) Am. Pat. Nr. 735464; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1003.

6) Jahrb. **9**. 649; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 420.

Eine kurze Bemerkung über die Verwendbarkeit von Vulkanfiber als Diaphragma s. bei N. S. Keith, Elektroch. Ind. **1**. 260.

P. und G. Marino erhielten das D.R.P. Nr. 143938 auf ihr im Jahrb. **9**. 639 bereits erwähntes Holzdiaphragma[1].

Zementdiaphragmen werden nach K. Ochs[2] so hergestellt, daß man Zementpulver in Formen füllt, in diesen mit gelindem Druck zusammenpreßt und einer feuchten Atmosphäre aussetzt, bis die Abbindung genügend weit vorgeschritten ist, so daß eine vermehrte Wasserzufuhr ohne Zerstörung der Formlinge möglich ist.

Ein aus Glaswolle gewebtes und mit Gelatine imprägniertes Diaphragma beschrieb T. L. Roberts[3].

H. Rodmann mengt Kautschuck mit Schwefel und einem lsl. Salz, vulkanisiert und laugt mit Wasser aus. Der elektrische Wid. soll gering, der Diffusionswid. groß sein[4]. (So fertigt man seit altersher Gummischwämme.)

P. Steenlet[5] imprägniert zwecks Erzeugung von Diaphragmen Gewebe mit Eiweiß und macht dieses durch Behandlung mit Formaldehyd unlsl.

Elektroden.

A. Platinelektroden.

Konstruktive Neuerungen an Platinelektroden für die Chloratdarstellung beschrieb die United Alkali Co[6].

R. Luther und F. J. Brislee untersuchten das Verhalten der sog. „unangreifbaren" Anoden, insbesondere bei der Elektrolyse von Salzsäure[7].

B. Kohlen- und andere Elektroden.

Ein vorzügliches Buch über die künstlichen Kohlen für elektrotechnische Zwecke, ihre Herst. und Prüfung schrieb Dr. J. Zellner[8].

---

1) Chem. Centr. **2**. 472 (1903).

2) D. R. P. Nr. 143591.

3) Am. Pat. Nr. 741592; Electroch. Ind. **1**. 589.

4) Am. Pat. Nr. 720741; El. World **41**. 366; Electroch. Ind. **1**. 252; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 370.

5) Engl. Pat. Nr. 16988 von 1903; ebenda 1356; identisch mit Franz. Pat. Nr. 325074 der Soc. l'Autometallurgie; ebenda 638.

6) Franz. Pat. Nr. 330016; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 1054; identisch mit T. Imhoff's Engl. Pat. Nr. 25442 von 1902.

7) Z. physik. Chem. **45**. 216.

8) Berlin, bei J. Springer 1903; vgl. Z. Elektroch. **9**. 521.

Einige Bemerkungen zur Fabrikation der Elektrodenkohlen s. beim Ref. Z. Elektroch. **9.** 261.

C. E. Acker benutzt eine besondere Kohleelektrode für hohe Stromdichten in geschmolzenen Elektrolyten, deren Beschreibung dem Ref. nicht verständlich geworden ist[1].

G. J. Atkins beschrieb eine aus Bleiblech bestehende, mit einem Kohle-Ölgemisch gegen Oxydation geschützte Stromzuführung für Kohleelektroden[2].

H. Baker und die Castner-Kellner-Alkali Co. beschrieben unwesentliche Verbesserungen an Stromzuführungen für Kohleelektroden[3].

H. Blackmoore beschrieb ebensolche an Elektroden für galvanische Bäder[4].

H. H. Dow läßt Kohleklein durch erhitzte Dämpfe von Teerkohlenwasserstoffen hindurchfallen, wobei sich auf der Oberfläche eine eben hinreichende Menge des Bindemittels kondensiert, oder imprägniert die Kohlestückchen mit einer wäss. Emulsion von Teer. Auf diese Weise wird ein Überschuß an Bindemittel vermieden, die aus dem Kohlegrus gefertigten Elektroden werden also dicht und fest[5].

Verbesserungen an Stromzuführungen für Kohleelektroden beschrieb die General Electrolytic Parent Co. Ltd.[6]

Über die Methode Halls zur Reinigung von Kohleelektroden s. unter Kohlenstoff[7].

J. Hargreaves, W. Stubbs und J. Kearsly setzen Kohleelektroden in der aus den Fig. 129—132 ersichtlichen und ohne weiteres verständlichen Weise zusammen. Durch die Löcher einer metallischen Stromzuführung werden Kohlenstäbe gesteckt, diese mit ersteren durch einen Bleiumguß metallisch verbunden und zu besserem Schutze mit Zement überzogen. An den Enden der Kohlestäbe werden Blöcke aus Kohle befestigt. Diese lassen sich bei Abnutzung oder Bruch leicht auswechseln[8].

---

1) El. World **42.** 841.

2) Engl. Pat. Nr. 21021 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1297.

3) Engl. Pat. Nr. 14133 von 1902. Ebenda 803. 4) El. World **42.** 971.

5) Ib. **41.** 159; Am. Pat. Nr. 718437/38; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 138; Ind. électroch. **1903.** 8.

6) Franz. Pat. Nr. 330003; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1054.

7) Vgl. auch El. World **42.** 142; Franz. Pat. Nr. 321173; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 305.

8) Am. Pat. Nr. 731453; Electroch. Ind. **1.** 426; El. World **42.** 20; Engl. Pat. Nr. 19368 von 1902; J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 1135; Electroch. a. Metall. **3.** 233; Elektroch. Techn. **1903.** 140; Engl. Pat. Nr. 10204 von 1902, ebenda 107 J. Soc. Chem. Ind. **1903.** 703; Electroch a. Metall. **3.** 54.

H. K. Moore ließ sich ein überaus kompliziertes Verfahren zur Herstellung eines, guten Kontaktes zwischen Kupferstromzuführung und Kohleelektrode für die Chloralkalielektrolyse patentieren[1].

Er versenkt in ein Loch der Kohleelektrode einen platinierten Kupferzapfen. Mit diesem ist ein, durch ein Glasrohr isolierter Kupferstab verschraubt, der an seinem oberen Ende eine mit Quecksilber gefüllte Stromzuführung trägt[2] (Fig. 133 u. 134).

O. Vogel umgibt Kohleelektroden für Schmelzarbeit zur Erzielung größerer Dauerhaftigkeit mit Hüllen aus Borcarbid oder Carborundum[3].

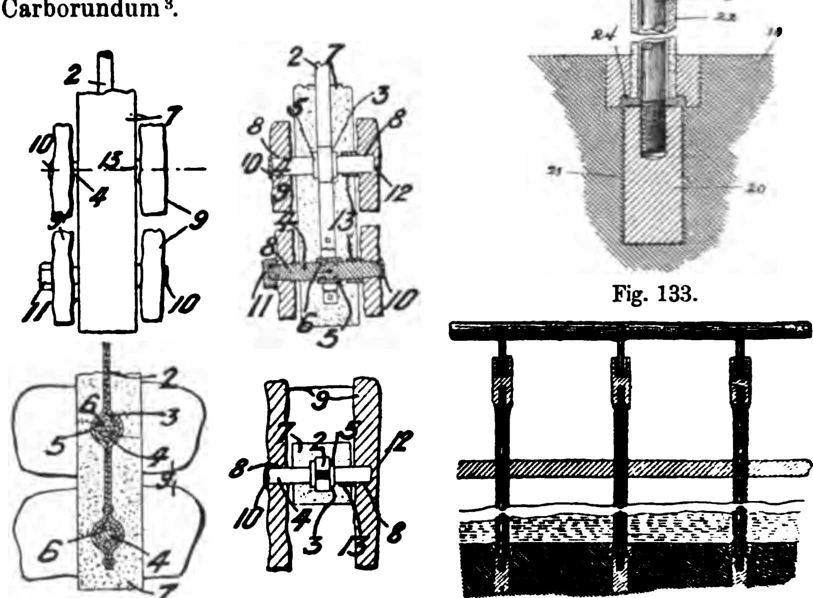


Fig. 133.

Fig. 129—132.

Fig. 134.

Wechselstromelektrolyse.

Ref. muß sich mit einem Hinweise auf die wichtigsten im Berichtsjahre erschienenen Arbeiten begnügen. (Die Arbeiten von Le Blanc und Schick, Burgeß und Hambuechen und Ruer sind im wissenschaftlichen Teil eingehend besprochen.)

---

1) El. World **41**. 928; Am. Pat. Nr. 728274; Electroch. Ind. **1**. 392; J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 748; Elektroch. Techn. **1903**. 71; Electroch. a. Metall. **3**. 55.

2) Ist nach C. F. Townsend in ganz ähnlicher Form bereits Siemens Brothers 1896 patentiert.

3) D. R. P. Nr. 137436; Elektroch. Techn. **1903**. 153.

Le Blanc und K. Schick „Über Elektrolyse mit Wechselströmen“ (im Anschluß an Untersuchungen über das D.R.P. Nr. 105077 von Richards und Röpper) s.[1]

C. F. Burgess und C. Hambuechen, Elektrolyse von Ätznatron durch Wechselstrom mittels Al-Elektroden[2].

R. Ruer, Die elektrolytische Auflsg. von Platin mittels Wechselströmen[3].

O. C. Strecker (vgl. unter Galvanotechnik: Lithographische Verfahren) erzeugt durch Wechselstrom auf Zn- oder Al-Platten in 3proz. Natriumphosphat- oder Natriumsulfat-Lsg. Oxyde, die dann durch chemische Mittel in unlsl. Salze übergeführt werden[4].

Elektromagnetische Aufbereitung.

Die elektromagnetische Aufbereitung hat ihre größten und schönsten Erfolge wohl bei der Behandlung von Zinkerzen gezeigt. Hierbei sind, wie bei der Scheidung aller schwach magnetisierbaren Erze, sehr kräftige und homogene Magnetfelder erforderlich[5]. Dieser Bedingung genügen gut die Scheider der Mechernicher Gesellschaft und die von Wetherill und der Metallurg. Gesellschaft. Letztere Scheider, von der Maschinenbauanstalt Humboldt, erstere von F. Krupp Grusonwerk in Düsseldorf ausgestellt, beschreibt H. Danneel[6]. Mehr Interesse als technische Anwendungen fand bisher das bereits im vorjährigen Jahrbuche erwähnte elektrostatische Scheideverfahren von Blake, Morscher und Swars. Sweet und B. Grätz wollen das zu scheidende Material einer elektromagnetischen Vorbereitung unterwerfen. Nach B. H. Sweet, Brooklyn[7], sind die Polschuhe halbkreisförmig gestaltet, magnetisierbare Zylinder rotieren um die Polschuhe, die Zylinderachse ist also auch das Zentrum des halbkreisförmigen Polschuhes (wie beim Moffatscheider), zwischen den Zentren von je zwei Polschuhen ist der Elektromagnet aufgesetzt (wie beim Buchananscheider). Der obere Zylinder, etwas seitlich zum unteren Zylinder gelagert, läuft schneller als der untere; stärker magnetisches Material bleibt an ihm haften, schwächer magnetisches

1) Z. Elektroch. **9.** 636; Z. angew. Chem. **1903.** 578; vgl. S. 413.

2) Electroch. Ind. **1.** 488; Chemikerz. **1903.** 1083; vgl. S. 421.

3) Z. Elektroch. **9.** 235; Z. phys. Chem. **44.** 81; vgl. S. 419.

4) Am. Pat. Nr. 737882; Elektroch. Techn. **1903.** 128.

5) Vgl. Jahrb. **9.** 653, und Langguth, Elektromagnet. Aufbereitung, 1902, Verlag von W. Knapp.

6) Z. Elektroch. **9.** 48 (1903).

7) Am. Pat. Nr. 739741; Eng. Min. J. **76.** 516.

fällt auf den zweiten Zylinder, von dem es allmählich abfallen soll (Fig. 135).

Bernh. Grätz[1] schlägt einen „magnetischen Vorscheideherd mit quer zur Richtung der Herdneigung und -Bewegung unter der unmagnetischen Herdplatte liegenden Polstäben von abwechselnder Polarität“ vor. Das zu scheidende Material gelangt auf einen Schüttelherd mit unmagnetischer Platte (Messing) (Fig. 136 u. 137). Unter der Platte *c* befindet sich eine große Anzahl langer, schmaler Magnetfelder *ee*. Beim Übergang von Feld zu Feld drehen sich die magnetischen Erzteilchen um sich selbst, arbeiten sich allmählich hoch

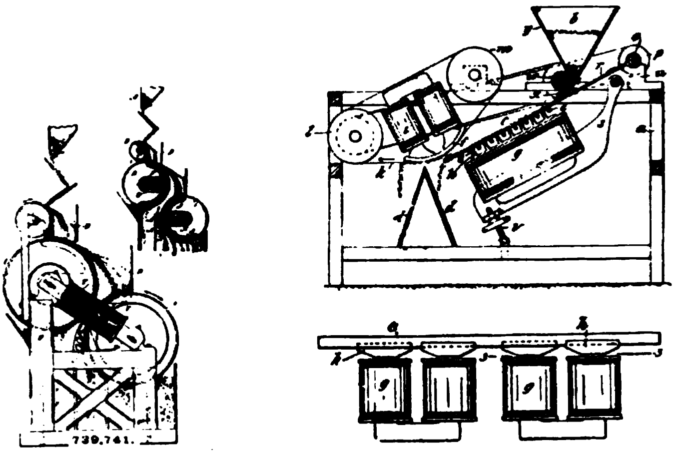


Fig. 135. Fig. 136 u. 137.

und kommen allmählich obenauf zu liegen. Das so vorbereitete Erz wird, soweit es magnetisch ist, von den Magneten *i* an das umlaufende Band *k* gezogen. Das Magnetfeld *i* kann nach D. R. P. Nr. 151410 desselben Vf. zweckmäßig ebenfalls als lange, schmale Einzelfelder ausgebildet werden, die jedoch ⊥ zu den Feldern des Vorscheidemagnetes stehen.

Weitere Vorschläge für die elektromagnetische Trennung zeigt die Patentübersicht am Schlusse dieses Artikels. Einige Veröffentlichungen behandeln die mit den elektromagnetischen Scheidern erreichten Resultate.

W. S. Osgood[2] untersuchte die Abhängigkeit der magnetischen Ausziehung von Zinkblenden von der Korngröße:

1) D. R. P. Nr. 151409 vom 6. April 1902.

2) Eng. Min. J. 76. 349.

Maschengröße, Maschenzahl pro Zoll	30—60	über 80	über 100	über 120	weniger als 150
Anteil der ausgeschiedenen Sorte am Zinkgehalt des Erzes in Proz. . .	40,1	3,2	19,3	13,5	23,9
Magnetisch unbeeinflußt blieben in Proz. der Erzmenge	7,3	6,3	9.8	18,5	35,3

Edw. Skewes[1] berichtet über magnetische Trennung von Sn und Wo zu Gunnislake Clitters. Die zerkleinerten gerösteten Konzentrate werden auf einem 60 cm breiten Transportband über zwei Reihen Magnete geführt. Der erstere, schwach erregte scheidet das Fe aus, der zweite, stark erregte das Wo, das unmagnetische Sn wird getrennt erhalten. Die magnetische Scheidung ermöglichte auch die Aufarbeitung einer Halde mit 0,3 % Sn und 0,7 % Wo.

Zur Aufarbeitung spateisensteinhaltiger Blendeschlieche und Blendeschlämme wurde von der Clausthaler Berginspektion versuchsweise ein Mechernicher Separator aufgestellt[2]; es wurden folgende Resultate erzielt:

Verarbeitet wurden 15364 kg Schlammblende mit 28,8 % Zn und 14,96 % Fe entsprechend 4424,83 kg Zink, erhalten:

Produkt	Menge		Gehalt		Gesamtgehalt an Zn in kg
	kg	% des Roherzes	% Zn	% Fe	
Konz. Blende	9471,5	61.6	41,55	4,13	3935,41
Mittelprodukt	1600	10,4	8,71	23,08	139,36
Spateisenstein	4159	27,1	2,49	32,54	103,56
Verluste bei der Aufgabe und im Entstäuber . .	133,5	0,9	—	—	—
	15364	100	—	—	4178,33

Das Mittelprodukt (1600 kg) wurde nochmals durchgesetzt:

Produkt	Menge		Gehalt		Gesamtgehalt an Zn in kg
	kg	% des Roherzes	% Zn	% Fe	
Konz. Blende	196,5	12,3	36,10	5,5	70,94
Mittelprodukt	340	21,3	7,6	24,10	25,84
Spateisenstein	1063,5	66,4	2,6	31,2	27,65

Es fielen also 9668 kg Blende von 41,4 % Zn und 4,16 % Fe, also rund 90 % des im Roherz befindlichen Erzes in einer gut verkäuflichen Form. Die Leistung des Scheiders betrug 1,5 t pro Stunde.

1) Eng. Min. J. **76**. 424 (1903).

2) Berg. u. Hütt. Nr. 1 vom 2. Jan. 1903, S. 11.

Der Wetherill-App. bewährte sich gut bei den Blendeaufbereitungen des Emser Blei- und Silberwerkes und der Blei- und Silbererzgrube Friedrichssegen bei Oberlahnstein (beide im Bergrevier Diez). Es können Korngrößen bis 10 mm verarbeitet werden und erzielt man eine Blende mit 43—44 % Zn. Ein Doppelapp. leistet stündlich 625 kg. Die Verarbeitungskosten (inkl. Zu- und Abfuhr, Trocknung, exkl. Amortisation) stellen sich wie folgt:

Aufsicht	Arbeitslohn	Materialien	Unterhaltungskosten durch Maschinen- u. Schreinerwerkstatt	Betriebskraft	Sonstiges
0,07	1,56	0,33	0,13	0,04	0,17

zusammen 2,30 Mk. pro Tonne Roherz.

Patente.

Engl. Pat. Nr. 12464, 1902. International Ore Sep. Comp. Boston. Magnetischer Separator mit einer Reihe von Magneten steigender Intensität, die auf das einen Tisch passierende Erz wirken.

Am. Pat. Nr. 729753, am 2. Juni 1903 ausgegeben. El. Gates Chevy Chase. Unter Wasser arbeitender Magnetseparator mit Elektromagnet, dessen Spule sich in wasserdichtem Kasten befindet, durch den der Magnetkern gesteckt wird.

Am. Pat. Nr. 720156, am 10. Febr. 1903 ausgegeben. J. Kirschwend, Butte, Montana.

Engl. Pat. Nr. 25893, 1902. E. E. Knowles und G. F. Young, Carthage U. S.

Engl. Pat. Nr. 17380, 1902. C. Leuschner, Friedrichssegen. Magnetischer Separator mit magnetischer Platte unter dünnem, nichtmagnetischem Material, über welche das nasse, zerkleinerte Erz passiert.

Engl. Pat. Nr. 23823, 1901; 365, 1902. A. E. Salvén, Grängesberg, Schweden. Magnetischer Separator mit beweglichen Magneten.

Engl. Pat. Nr. 14482, 14498 vom 30. März 1902. G. L. Adamson, Rochdale. Die radial auf einer Welle sitzenden Elektromagnete ziehen das magnetische Gut aus einer Rinne oder von einem parallel zur Achse laufenden Transportband aus und nach Entmagnetisierung fällt das Gut seitlich ab. Die wegen der Selbstinduktion auftretenden Funkenbildungen sollen durch stufenweises Ausschalten der Magnete beseitigt werden. Die Wicklung des auszuschaltenden Magnetes wird vor Stromunterbrechung mit einem Wid. oder der Wicklung des benachbarten Magnetes kurzgeschlossen (bezw. parallelgeschaltet).

D. R. P. Nr. 130684. Cl. Am. Payne. New York. Erzscheider aus zwei Walzen, die eine fördert das Gut in das magnetische Feld, die andere, auf dem Umfange mit keilförmigen Zähnen versehen, zieht das magnetische Gut aus. Die letztere Trommel rotiert um einen Elektromagneten, die Zähne werden somit beim Eintritt in das magnetische Feld durch Induktion erregt. (Berg. u. Hütt. 1903. 126.)

D. R. P. Nr. 144853 vom 5. Nov. 1902. Zusatz zu Nr. 107178. Elektromagnetische Gesellschaft m. b. H., Frankfurt. Polwalze für elektromagnetische Scheider mit zwei gegeneinander umlaufende Walzen. Form und Wicklungslage wie der Mechernich-Scheider. . Die zylindrische Polfläche wird jedoch .durch gezahnte oder ge-

riffelte, aufeinander gelegte und über den Kern gesteckte Scheiben gebildet derart, daß auf eine Eisenscheibe eine unmagnetische Scheibe folgt. (Berg. u. Hütt. **1903**. 623.)

D. R. P. Nr. 144954 vom 1. Juli 1902. R. Renard und A. Becker in Lipetsk, Zentralrußland. Vorbereitung armer Eisenerze für die magnetische Aufbereitung durch oxydierende Röstung und darauf folgender Behandlung mit reduzierenden Gasen. (Berg. u. Hütt. **1903**. 639.)

Am. Pat. Nr. 714256. Sutton u. Steele, Charon Pa. Verfahren der magnetischen und statischen Erzscheidung.

D. R. P. Nr. 144459 vom 3. Dez. 1901. von de Putte, Paris. Schüttelherd zum Trennen und Konzentrieren von Mineralien, metallführenden Erden u. dgl.

D. R. P. Nr. 140676 vom 1. Dez. 1901. Salvén, Grängesberg, Schweden. Scheider, bei welchem die Scheidung des Gutes durch sekundäre, in einem durch das Magnetfeld bewegten Rahmen aus unmagnetischem Stoffe gelagerte Magnetpolstücke erfolgt.

D. R. P. Nr. 141041 vom 10. Juli 1900. Salvén, Grängesberg, Schweden. Magnetischer Erzscheider mit beweglichen Magneten, welche die magnetischen Teilchen des frei fallenden Aufbereitungsgutes längs einer feststehenden unmagnetischen Fläche aus der Bahn der unmagnetischen Gemengteile fortführen.

Bücherschau 1903.[1]

1. Philosophie, Mathematik, Physik, Mechanik und Elektrotechnik.

Hermann von Helmholtz von L. Königsberger. Drei Bände mit sieben Bildnissen und einem Brieffaksimile, XII und 373, XIV und 383, X und 142 Seiten. Preis geh. 20 Mk., in Leinwand geb. 25 Mk., in Halbfranzband 31 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902/03. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 504.)

Stoff und Bewegung. Philosophische Betrachtungen vom Standpunkte eines Ingenieurs. Von E. de la Sauce. 75 Seiten. Verlag von Schall & Rentel, Berlin. Preis 1,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 952.)

A travers la matière et l'énergie. Von Dr. F. E. Blaise, ancien interné des asiles d'aliénés de la Seine, lauréat de la faculté de médicine de Paris, membre correspondant de la société médico-psychologique de Paris etc. 344 Seiten mit 68 Figuren. Verlag von Delagrove, Paris. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 59.)

Die Energie und ihre Formen. Kritische Studien von Dr. A. Helfenstein. Verlag von F. Deuticke, Leipzig-Wien 1903. 152 Seiten. Preis 2,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 875.)

Schloemilchs Handbuch der Mathematik. Zweite Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. R. Henke, Konrektor des Annen-Realgymnasiums in Dresden, und Dr. R. Heger, Hon.-Prof. an der Technischen Hochschule und Gymnasialoberlehrer in Dresden. I. Band: Elementarmathematik. 611 Seiten mit 321 Figuren. 2. Band: Höhere Mathematik. I. Teil. 765 Seiten mit 281 Figuren und 12 Figurentafeln. Verlag von Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1904. Preis jeden Bandes 20 Mk., geb. 22,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 953.)

Politische Arithmetik oder die Arithmetik des täglichen Lebens. Von M. Cantor. Zweite Aufl. X und 155 Seiten. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig 1903. Preis in Leinwand geb. 1,80 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 678.)

Einführung zum Verständnis der elektrischen Maße, ihrer Festsetzung, ihres Zusammenhanges und ihrer praktischen Anwendung. Von Dr. Robert Mayer. 50 Seiten. Verlag von T. Ackermann, München 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 878.)

Vorlesungen über Experimentalphysik. Von A. Kundt, herausgegeben von K. Scheel. XXIV und 852 Seiten mit 534 Abbildungen und einer Tafel. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. Preis geh. 15 Mk., geb. 17,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 309 und dieses Jahrb. S. 23.)

Handbuch der Physik. Herausgegeben von A. Winkelmann. Zweite Auflage. IV. Band. Erste Hälfte. Elektrizität und Magnetismus I. Mit 142 Abbildungen. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 522.)

Lehrbuch der Experimentalphysik in elementarer Darstellung. Von Dr. Arnold Berliner. 857 Seiten mit drei lithographischen Tafeln und 695 zum Teil farbigen Abbildungen im Texte. Verlag von G. Fischer, Jena 1903. Preis 14 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 785 und dieses Jahrb. S. 24.)

---

1) Enthält die der Redaktion des Jahrbuches oder der Zeitschrift für Elektrochemie zur Besprechung zugesandten Bücher. Besprechungen der dem Jahrbuch zur Verfügung gestellten Bücher s. S. 71ff.

The general principles of physical science, an Introduction to the Study of the General Principles of Chemistry. Von Arthur A. Noyes, Professor of the Theoretical Chemistry in the Massachusetts Institute of Technology. 172 Seiten. Verlag von Henry Holt & Co., New York 1902. (Bespr. Z. Elektroch. **8.** 800 u. dieses Jahrb. S. 25.)

Lehrbuch der Physik zum Gebrauch für Technische Lehranstalten. Von B. Karsten und J. Kleiber. VIII und 351 Seiten mit zahlreichen Figuren. Preis 4 Mk. Verlag von Oldenbourg, München und Berlin 1902. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 462 u. dieses Jahrb. S. 24.)

Kurzer Abriß der Elektrizität. Von Dr. L. Graetz, Professor an der Universität München. Dritte vermehrte Auflage. 197 Seiten mit 161 Abbildungen. Verlag von Engelhorn, Stuttgart 1903. Preis gebunden 3 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **10.** u. dieses Jahrb. S. 25.)

Die Elektrophysik und die Theorie des Elektromagnetismus von Dr. C. Heinke und Dr. H. Ebert. Erste Abteilung: Die Entwickelung der Elektrophysik. Die Hilfsvorstellungen der Elektrophysik. Elektrische Spannungserregung und dielektrische Erscheinungen. Bearbeitet von Dr. C. Heinke. Verlag von Hirzel in Leipzig. 408 Seiten mit 77 Abbildungen. Preis 18 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 288.)

Lehrbuch der kosmischen Physik. Von S. Arrhenius. I. Band: Physik des Himmels und der Erde, VIII und 472 Seiten, mit 166 Abbildungen. II. Band: Physik der Atmosphäre, VIII und 1026 Seiten, mit 138 Abbildungen. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1903. Preis geh. 38 Mk., geb. 40 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9** 461.)

Elektrotechnisches Praktikum für Ingenieure und Studierende von Dr. F. Niethammer. o. Professor an der Technischen Hochschule in Brünn, derzeitiger Chefingenieur der Union, Elektr.-Ges., Berlin. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 370 Seiten mit 523 Abbildungen. Preis gebunden 9 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 213)

Handbuch der Elektrotechnik, herausgegeben von Prof. Dr. C. Heinke-München. Band XII: **Telegraphie und Telephonie** von J. Noebels, Vorsteher des Telegraphen-Betriebsbureaus des Reichs-Postamtes, A. Schluckebier, Kaiserlicher Postinspektor, und O. Jentsch, Kaiserlicher Postinspektor. Verlag von Hirzel in Leipzig. 793 Seiten mit 582 Abbildungen. Preis 30 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 289.)

Elementare Vorlesungen über Telegraphie und Telephonie. Von Dr. R. Heilbrun. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen. Lieferung 1 bis 5 á 1,60 Mk. Verlag von G. Siemens, Berlin 1902/03. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 985.)

Aufgaben aus der Elektrotechnik nebst deren Lösungen. Ein Übungs- und Hilfsbuch für Studierende und Ingenieure von Dr. phil. E. Müllendorff, Zivilingenieur in Berlin. 113 Seiten mit 14 Figuren. Verlag von Siemens, Berlin. Preis gebunden 2,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 77.)

Hilfsbuch für Elektropraktiker. Bearbeitet und herausgegeben von H. Wiltz und C. Erfurth. Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. 461 Seiten mit 315 Figuren, 2 Tafeln und einer Eisenbahnkarte. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig 1903. Preis geb. 3 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 900.)

Elektrotechnikers literarisches Auskunftsbuch. Die Literatur der Elektrizität, des Magnetismus, der Elektrotechnik, Galvanoplastik. Telegraphie, Telephonie, Blitzschutzvorrichtung, Röntgenstrahlen, Elektrometallurgie und Elektrochemie, sowie der Acetylen- und Carbidind. der Jahre 1884 bis 1903 (geschlossen 1. Juni 1903). Mit Schlagwortregister. Zusammengestellt von Friedr. Schmidt-Hennigker. Siebente ergänzte Auflage. 155 Seiten. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig 1903. Preis 1,25 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 805.)

Induktionsmotoren, ein Kompendium für Studierende und Ingenieure. Deutsche autorisierte und erweiterte Bearbeitung von B. A. Behrends Buch: „The induction motor". Unter Mitwirkung von Professor W. Kübler-Dresden, herausgegeben von Dr. Paul Berkitz. VII und 182 Seiten mit 107 Figuren und 10 Tafeln. Verlag von M. Krayn, Berlin 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 677.)

Technische Lehrhefte für Maschinenbau. Heft 13. **Grundzüge der Gleichstromtechnik.** Als Lehrbuch beim Unterricht an Fachschulen, sowie als Hilfsbuch für Studierende höherer technischer Lehranstalten bearbeitet von R. von Voß, Diplom-Ingenieur. 1. Teil. 96 Seiten mit 56 Abbildungen und 2 Tafeln. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 865.)

Der elektrische Lichtbogen bei Gleichstrom und Wechselstrom und seine Anwendungen. Von Berthold Monasch, Diplom-Ingenieur. 288 Seiten mit 141 Figuren. Verlag von Springer, Berlin 1904. Preis geb. 9 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 974.)

2. Lehrbücher der Chemie, physikalischen Chemie und Elektrochemie.

Über den Anfangsunterricht in der Chemie. Von Julius Wagner. Antrittsvorlesung an der Universität Leipzig. 37 Seiten. Preis 1,20 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 461 u. dieses Jahrb. S. 18.)

Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für jedermann. Von W. Ostwald. I. Teil: Allgemeines. VIII und 186 Seiten mit 46 Abbildungen. gr. 8°. Preis geh. 4,80 Mk., geb. 5,50 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 677 u. dieses Jahrb. S. 17.)

Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. Von Dr. Al. Smith, Professor für Chemie an der Universität Chicago. Nach einer Umarbeitung der zweiten amerikanischen Auflage ins Deutsche übersetzt von Professor Dr. F. Haber und Dr. M. Stoecker. VIII und 159 Seiten mit Figuren und drei Beilagen in Umschlag. Braunsche Hofbuchdruckerei, Karlsruhe 1904. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 929 u. dieses Jahrb. S. 18.)

Grundbegriffe der Chemie. An Beispielen und einfachen Versuchen erläutert von S. M. Jörgensen. 196 Seiten mit 13 Figuren. Preis 2 Mk. Verlag von Leopold Voß, Hamburg und Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 952.)

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von A. F. Holleman. Herausgegeben von W. Manchot. Zweite Auflage. XII und 426 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und zwei Tafeln. Preis in Ganzleinen 10 Mk. Veit & Co., Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 558.)

Elementare anorganische Chemie. Von James Walker. Ins Deutsche übersetzt von M. Egebrecht und E. Bose. VIII und 326 Seiten. Mit 42 Abbildungen. Preis geh. 4,50 Mk., in Leinwand 5 Mk. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 774 u. dieses Jahrb. S. 20.)

Principles of Inorganic Chemistry von H C. Jones. XX und 521 Seiten. The Macmillan Co., New York 1903. Preis 4 Dollar. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 425.)

Die Lehre von den Grundstoffen. Antrittsrede bei Übernahme der ordentl. Professur der Chemie in Tübingen, gehalten von W. Wislicenus. 30 Seiten. Verlag von F. Pietzker, Tübingen 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 910.)

Chemische Kosmographie. Vorlesungen, gehalten an der Königl. Techn. Hochschule zu München von E. Baur. 228 Seiten. Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin 1903. Preis 4,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 617 u. dieses Jahrb. S. 21.)

Thermodynamik und Kinetik der Körper. 2. Band: Absolute Temperatur. Die Flüssigkeiten. Die festen Körper. Thermodymanische Statik und Kinetik. Die nichtverdünnten Lösungen. Von B. Weinstein. XVIII und 586 Seiten. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. Preis 16 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 605.)

Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung. Von G. Bredig. Separatabdruck aus Ergebnisse der Physiologie, I. Abt. 1902, S. 134 bis 212. Verlag von J. F. Bergmann, Wiesbaden 1902. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 598 u. dieses Jahrb. S. 16.)

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Von J. H. van't Hoff. 2. Heft: Die chemische Statik. 2. Aufl. X und 150 Seiten. Preis 4 Mk.

Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 345 u. dieses Jahrb. S. 14.)

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Von J. H. van't Hoff. 3. Heft. Zweite Auflage. X und 155 Seiten. Preis geh. 4 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 902 u. dieses Jahrb. S. 14.)

Lehrbuch der physikalischen Chemie für technische Chemiker und zum Gebrauch an Technischen Hochschulen und Bergakademieen. Von Hanns von Jüptner, o. ö. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien. I. Teil: Materie und Energie. 194 Seiten mit 21 Figuren. Verlag von F. Deuticke, Leipzig-Wien 1904. Preis geh. 4 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 985.)

Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie. Von C. Arnold. VIII und 123 Seiten. Leop. Voß, Hamburg und Leipzig 1903. Preis gebunden 2 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 290.)

Physikalisch-chemische Theorieen. Von A. Reychler. Nach der dritten Auflage des französischen Originals bearbeitet von B. Kühn. VII und 389 Seiten. Mit Abbildungen. Preis geh. 9 Mk., geb. 10 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 705 u. dieses Jahrb. S. 15.)

Einführung in die Elektrochemie, nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie bearbeitet von P. Gerdes. VIII und 124 Seiten mit 48 Abbildungen. Preis 4 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S 1902. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 133.)

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis von Robert Lüpke, Oberlehrer usw. Vierte, mit der dritten gleichlautende Auflage. Verlag von J. Springer, Berlin. 285 Seiten mit 77 Figuren und 28 Tabellen. Preis 5 Mk., geb. 6 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 289 u. dieses Jahrb. S. 11.)

Lehrbuch der Elektrochemie. Von M. Le Blanc. Dritte vermehrte Auflage. VIII und 284 Seiten mit 31 Figuren. Preis geh. 6 Mk., geb. 7 Mk. Verlag von O. Leiner, Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 900 u. dieses Jahrb. S. 11.)

Handbuch der Elektrochemie. Von Felix B. Ahrens. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. Stuttgart 1903. 686 Seiten. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 973 u. dieses Jahrb. S. 11.)

Grundriß der reinen und angewandten Elektrochemie. Von P. Ferchland. VII und 271 Seiten mit 59 Abbildungen. Preis 5 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 704.)

Elektrometallurgie. Die Gewinnung der Metalle unter Vermittlung des elektrischen Stromes von Dr. W. Borchers. Geh. Reg.-Rat, o. Professor der Metallurgie und Direktor des Laboratoriums für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie an der kgl. techn. Hochschule zu Aachen. Dritte vermehrte und völlig umgearbeitete Auflage. 580 Seiten mit 255 Figuren. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. Preis 20 Mk. (Bespr. dieses Jahrb. S. 12.)

3. Analytische Chemie.

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichts-Kommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen von Professor Dr. F. W. Küster. Vierte neu berechnete und erweiterte Auflage. 99 Seiten. Preis in Leinwand gebunden 2 Mk. Verlag von Veit & Co., Leipzig 1904. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 941 u. dieses Jahrb. S. 19.)

Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Von Professor Dr. A. Classen, Geh. Regierungsrat und Direktor der Laboratorien für anorganische Chemie und Elektroch. der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen. II. Band. Unter Mitwirkung von H. Cloeren, Assistent am anorganischen Laboratorium. 829 Seiten mit 133 Abbildungen und zwei Spektraltafeln. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. Preis in Leinwand 20 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 900 u. dieses Jahrb. S. 20.)

Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse, einschließlich der Elektroanalyse. Von Dr. G. Vortmann, o. ö. Professor an der Technischen Hochschule in Wien. 2. Auflage. 57 Seiten mit 12 Figuren. Verlag von F. Deuticke, Leipzig-Wien 1904. Preis 1,25 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 953.)

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. II. Band: **Quantitative Analyse.** Von F. P. Treadwell. 2. Aufl. IX und 568 Seiten mit 96 Abbildungen. Preis geh. 8 Mk., geb. 9 Mk. Deuticke, Leipzig und Wien 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 88.)

Quantitative chemical Analysis by Electrolysis. Von Classen, übersetzt von Boltwood. 8°. 315 Seiten. Wiley and Sons, New York. 3 Dollars. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 705.)

4. Monographien.

A. Physik und Elektrotechnik.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 134 u. 136: **Experimentaluntersuchungen über Elektrizität.** Von Michael Faraday. 16. bis 19. Reihe. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. 103 resp. 58 Seiten mit 18 resp. 11 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1902. Preis 1,60 u. 1,20 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 941 u. dieses Jahrb. S. 23.)

Die neueren Forschungen über Ionen und Elektronen. Von Dr. Gustav Mie, a. o. Professor der Physik in Greifswald. (Voitsche Sammlung elektrotechnischer Vorträge.) Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1903. Preis geh. 1 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 929.)

Sammlung elektrotechnischer Vorträge. Band 4. Heft 3. **Das Leitvermögen von gepreßten Pulvern** (Kohlenstoff und Metallverbindungen). Von Dr. Franz Streintz, außerordentlicher Professor an der Technischen Hochschule zu Graz. 146 Seiten mit 8 Figuren. Verlag von Enke, Stuttgart 1903. Preis 1,20 Mk. (Bespr. Z. Elektroch **9.** 604.)

Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome von Dr. Joh. Stark, Privatdozent in Göttingen. VIII und 57 Seiten. Preis 1,50 Mk. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **10.** 25 u. dieses Jahrb. S. 25.)

Die Einrichtungen zur Erzeugung der Röntgenstrahlen. Von Dr. B. Donath, Vorstand der physikalischen Abteilung der Urania in Berlin. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. 244 Seiten mit 140 Abbildungen und 3 Tafeln. Verlag von Reuther & Reichard, Berlin 1903. Preis geh. 7 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **10.** 107 u. dieses Jahrb. S. 26.)

Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik. Mit besonderer Berücksichtigung der drahtlosen Telephonie. Von Ernst Ruhmer. 57 Seiten mit 49 Figuren. Verlag der Administration der Fachzeitschrift „Der Mechaniker“, F. und M. Harrwitz. 1902. Preis 2,40 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 31.)

Onde Hertziane e telegrafo senza fili. Von Dott. Oreste Murani, Professore di Fisica nell' Istit. Tecnico Super. e nell' Istit. Tecnico Carlo Cattaneo di Milano. 356 Seiten mit 172 Figuren. Verlag von Ulrico Hoepli in Mailand 1903. Preis elegant gebunden 3,50 Lires. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 845.)

Sammlung Göschen Nr. 155: **Das Fernsprechwesen** von Dr. Ludwig Rellstab. G. J. Göschensche Verlagshandlung, Leipzig 1902. 127 Seiten mit 47 Figuren und einer Tafel. Preis 0,80 Mk. in Leinwand . (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 169.)

Reibungselektrische Untersuchungen an pflanzlichen Geschlechtsorganen. Von Rudolf Keller. Kommissionsverlag von G. Neugebauer, Prag 1902. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 31.)

Elektromagnetische Aufbereitung. Von F. Langguth. Aus dem Handbuch der Elektroch. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1903 64 Seiten. Preis 3 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 248.)

B. Chemie.

Nuova Enciclopedia chimica. Tom I (1903), Kap. V. **Determinatione dei pesi atomici.** Von A. Piccini. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 522.)

Physical Chemistry in the Service of the Sciences. By Jacobus H. van't Hoff. Englische Übersetzung von Alexander Smith. Decennial publications of the University of Chicago. Zweite Serie. Vol. XVIII. 126 Seiten. Universitäts-Druckerei von Chicago. 1903. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 985.)

Chemische Affinität und Energieprinzip. Von J. Siegrist. Ahrenssche Sammlung chemischer Vorträge. Bd. VII. 22 Seiten. Separat 1,20 Mk. F. Enke, Stuttgart 1902. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 545 u. dieses Jahrb. S. 16.)

Theory of Solution. W. C. D. Whetham. Cambridge, University Press. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 522.)

Über die Lösungen. Einführung in die Theorie der Lsgg., die Diss-theorie und das Massenwirkungsgesetz. Von W. Herz. 50 Seiten. Verlag von Veit & Co. Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 677 u. dieses Jahrb. S. 16).

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von E. Rimbach. 90 Seiten. Verlag von Fr. Cohen, Bonn 1903.

Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente. Vortrag, in Cassel gehalten von Sir William Ramsay. 29 Seiten. Preis 1 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 910 u. dieses Jahrb. S. 17.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 135: **Allgemeine Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten im Zustand des Gleichgewichts.** Von Karl Friedrich Gauß (Mitt. d. Königl. Ak. d. Wiss Göttingen 7. 1830). Übersetzt von R. H. Weber, Heidelberg, herausgegeben von H. Weber, Straßburg. 73 Seiten mit 1 Figur. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1903. Preis 1,20 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 941 u. dieses Jahrb. S. 23.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 137: **Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge.** Von August Horstmann. Herausgegeben von J. H. van't Hoff. 73 Seiten mit 4 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1903. Preis 1,20 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 930 u. dieses Jahrb. S. 13.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 139: **Thermodynamische Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte.** Drei Abhandlungen aus den Jahren 1867, 1868, 1870, 1872 von C. M. Guldberg. Aus dem Norwegischen übersetzt und herausgegeben von R. Abegg. 85 Seiten mit 9 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1903. Preis 1,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 942 u. dieses Jahrb. S 13.)

Sammlung Goeschen. **Allgemeine chemische Technologie.** Von Dr. Gustav Rauter. 149 Seiten. Verlag der G. J. Goeschenschen Verlagsbuchhandlung, Leipzig 1903. Preis geb. 0,80 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 605.)

Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes. Von G. Tammann. X und 348 Seiten mit 88 Abbildungen. Preis geh. 8 Mk., geb. 9 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1903. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 940).

Die Theorie der Kolloïde. Übersicht über die Forschungen, betreffend die Natur des Kolloidalzustandes. Von Dr. Arthur Müller, Assistent an der k. k. Technischen Hochschule in Wien. Verlag von Franz Deuticke in Leipzig und Wien 1903. Preis geh. 2 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 721.)

Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie für Studium und Praxis. Von Professor Dr. F. Posner, Privatdozent an der Universität Greifswald. Leipzig, Veit & Co. Preis 8. Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 901.)

Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe. Von Emil Fischer. Vortrag, gehalten am 12. Dez. 1902 vor der Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm. 29 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. Preis 0,80 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 974 u. dieses Jahrb. S. 20.)

Über Racemie. Von A. Ladenburg. Aus Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Band VIII. 17 Seiten. Preis 1 Mk. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 984.)

Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. Von Dr. Leopold Spiegel. IX und 911 Seiten. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. Preis 20 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 542.)

Lois Générales de l'Action des Diastases. Par Victor Henri. Verlag von A. Hermann, Paris 1903. VIII und 129 Seiten. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 486.)

Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der kgl. techn. Hochschule zu Aachen von Dr. Wilhelm Borchers, Geh. Reg.-Rat, Professor für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie. Abschnitt: Elektrische Meßinstrumente, bearbeitet von Dr. H. Danneel, Privatdozent für physikalische Chemie. 61 Seiten mit 89 Figuren. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. Preis 6 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 556.)

Monographie der Metall-Legierungen. Von M. Sack. 80 Seiten. Verlag von L. Voß, Hamburg und Leipzig 1903. Preis 2 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 704 u. dieses Jahrb. S. 21.)

Beiträge zur praktischen Petrographie. Von A. Osann. I. Teil: Molekularquotienten zur Berechnung von Gesteinsanalysen. Verlag der E. Schweizerbartschen Verlagsbuchhandlung E. Naegele. Stuttgart 1903. Preis 9 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 865.)

Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate. Die theoretischen Ergebnisse der Kampferforschung monographisch dargestellt. Von Ossian Aschan. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. 117 Seiten. Preis 3,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 545.)

Les industries chimiques et pharmaceutiques. Von Albin Haller. Rapport du jury international de l'exposition de 1900. Paris, Gauthier-Villars, 1903. Zwei starke Bände in Groß-Quart von 500 und 400 S. Preis 20 Frs. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 940.)

Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens. Herausgegeben vom „Verein deutscher Eisenhüttenleute". 5. Aufl. 164 Seiten. Kommissionsverlag von August Bagel in Düsseldorf. Preis geb. 3 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 844 u. dieses Jahrb. S. 22.)

Das Gold, sein Vorkommen, seine Gewinnung und Bearbeitung. Gemeinverständlich dargestellt von Manuel von Uslar. 60 Seiten. Preis 4 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 901 u. dieses Jahrb. S. 13.)

Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund für das Jahr 1902. I. (Allgemeiner Teil.) Ausgegeben März 1903. Druck von Thaden & Schmeemann-Essen. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 873.)

Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer? Ein physikalisch-chemischer Beitrag zur Frage nach der Ersetzbarkeit der Mineralquellen durch Kunstprodukte. Von M. Roloff. 46 Seiten. Preis 1 Mk. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 1903. (Bespr. dieses Jahrb. S. 17.)

Die physikalische Analyse der Mineralwässer. Eine zeitgemäße Kritik von Dr. M. Roloff. Sonderabdruck aus der Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Ind. 70 Seiten. Verlag von M. Brandt & Co., Berlin 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 544 u. dieses Jahrb. S. 17.)

Anleitung zur Berechnung volumetrischer Analysen. Von R. Abegg. 16 Seiten. Verlag von Graß, Barth & Co., Breslau. Preis 0,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 866.)

C. Elektrochemie.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. VIII. Band. 5. bis 7. Heft. **Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation.** Von R. Abegg-Breslau. 110 Seiten. Verlag von F. Enke, Stuttgart. (Bespr. Z. Elektroch. **9**. 877 u. dieses Jahrb. S. 11.)

Spezielle Elektrochemie. 1. Teil. Von H. Danneel. Lieferungen 1 und 2. 80 und 80 Seiten. Preis je 3 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 605.)

Monographieen über angewandte Elektrochemie. 4. Band. **Einrichtung von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis.** Von H. Nissenson, Direktor des Zentrallaboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen Mit 32 in in den Text gedruckten Abbildungen. 51 Seiten. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. Preis 2,40 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 582 u. dieses Jahrb. S. 13.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 21: **Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse.** Abhandlungen von W. Hittorf 1853 bis 1859. 1. Teil. Herausgegeben von W. Ostwald. 2. erweiterte Auflage. 115 Seiten mit 1 Tafel. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. Preis 1,60 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 902.)

Die Herstellung der Akkumulatoren. Ein Leitfaden von F. Grünwald, Ingenieur. Mit 91 Abbildungen. Dritte Auflage. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1903. 158 Seiten. Preis 3 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 557.)

Die Aluminiumindustrie. Von Dr. F. Winteler. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1903. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 603.)

Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. Von Dr. Georg Langbein. 5. Auflage. Leipzig 1903. Verlag von Jul. Klinkhardt. 655 Seiten. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 797.)

Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke, ihre Herstellung und Prüfung. Von Dr. Julius Zellner, Professor der Chemie an der Staatsgewerbeschule in Bielitz. Mit 102 in den Text gedruckten Figuren. Berlin, Julius Springer, 1903. 295 Seiten. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 521.)

Regelmäßig erscheinende Werke.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluß des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher hervorragender elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Eales, Hartenheim, Maser, Perlewitz, Sprenger, Stade und Stark, herausgegeben von Dr. Karl Strecker. 17. Jahrgang, das Jahr 1902. 2. Heft. 531 Seiten. Verlag von J. Springer, Berlin. Preis 8 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 557.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen usw. Unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Eales, Hartenheim, Maser, Perlewitz, Sprenger, Stade und Stark, herausgegeben von Dr. Karl Strecker. 15. Jahrgang, das Jahr 1901. 4. Heft. Verlag von Springer, Berlin. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 234.)

Elektrochemische Technik, Stichwörter-Repertorium der angewandten Elektroch., der Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Herausgegeben von Dr. Fr. Peters. Jährlich 4 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 169.)

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von Küster, Werner, Pfeiffer, Bischoff, Beckurts, Morgen, Zielstorff, Doeltz, Haeussermann, Quincke, Herzfeld, Schrefeld, Delbrück, Mohr, Lewkowitsch, Meyer, Friedländer, Eder und Valenta. Herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig. 12. Jahrgang 1902. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. 544 Seiten. Preis geh. 14 Mk., in Leinwand 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. **9.** 901.)

Jahrbuch der Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer in Braunschweig. **Generalregister** über die Jahrgänge 1891—1900 (Bände 1 bis 10). Bearbeitet von W. Weichelt, Korpsstabsapotheker a. D. in Koblenz. 319 Seiten. Verlag

von Fr. Vieweg & Sohn in Braunschweig. Preis geh. 10 Mk., in Leinwand geb. 11 Mk., in Halbfranz 12 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 845 u dieses Jahrb. S. 23.)

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen. (Ergänzung zu „Stahl und Eisen".) Ein Bericht über die Fortschritte auf allen Gebieten des Eisenhüttenwesens im Jahre 1901. Im Auftrage des Vereins deutscher Eisenhüttenleute bearbeitet von Otto Vogel. 2. Jahrgang. 464 Seiten mit 42 Figuren. Kommissionsverlag von A. Bagel, Düsseldorf 1903. Preis 10 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 865 u. dieses Jahrb. S. 22.)

Jahrbuch des Photographen und der photographischen Industrie 1903, unter Mitwirkung von Eichengrün, Englisch, Holm, Jacoby, König, Kraemer, Lüppo-Cramer, Precht, Ruhmer, Spörl, Urban, herausgegeben von G. H. Emmerich. X und 384 Seiten mit 51 Illustrationen. Preis 2 Mk. Verlag von G. Schmidt, Berlin W. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 169.)

Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1904. 7. Jahrgang. Herausgegeben von Dr. A. Neuburger, Redakteur der Elektrochemischen Zeitschrift. Hauptband mit 596 Seiten und 21 Figuren und Beilage mit 416 Seiten. Hauptband gebunden. Preis zusammen 4 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 984.)

Taschenbuch für Monteure elektrischer Beleuchtungsanlagen, unter Mitwirkung von O. Görling und Dr. Michalke bearbeitet und herausgegeben von S. Frhr. von Gaisberg. 25. umgearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin. 209 Seiten mit 167 Figuren. Preis 2,50 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 60.)

Kalender und Wegweiser für Acetylen-Techniker und Installateure für das Jahr 1903. Herausgegeben von Desiderius Bernát (†) und Karl Scheel. Verlag von Marhold, Halle a. S. 231 Textseiten. Preis 3 Mk. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 77.)

The Mineral Industry, its Statistics, Technology and Trade in the United States and other Countries to the End of 1901. Gegründet von R. P. Rothwell, herausgegeben von Dr. J. Struthers. Band X. XIX und 982 Seiten. New York und London, Verlag des Engineering and Mining Journal. 1902. (Bespr. Z. Elektroch. 9. 89.)

Die für dieses Jahrbuch berücksichtigten Zeitschriften.

	Band
Acetylen in Wissenschaft und Industrie	6
American chemical Journal	29. 30
American Journal of science	15
Annalen der Chemie (Lieb. Ann.)	325—329
Annalen der Physik (Drudes Ann.)	10—12
Annales de Chimie et de Physique	28. 29
Archives neerlandaise des sciences exactes et naturelles	8
Atti della associazione elettrotechnica italiana	7
Atti dello R. Acad. dei Lincei Roma	12 I u. II
Beiblätter zu den Annalen der Physik	27
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	61. 62
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	36
Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft	5
Berichte der k. k. wissenschaftl. Akademie Wien	1903
Bulletin de la Société chimique de Paris	29
Cassier's Magazin	23. 24
Centralblatt für Akkumulatoren	4
Centralblatt für physikalische Chemie	1
Chemical News	87. 88
Chemiker-Zeitung	27
Chemische Industrie	26
Chemisches Centralblatt	1903 I u. II

	Band
Chemische Zeitschrift	2. 3
Comptes rendus de l'Academie des sciences	136. 137
Eclairage électrique	34
Electrical Review	42
Electrical World and Engeneer	41. 42
Electrician (Amerika)	15
Electrician (London)	50. 51
Electricien	25
Electrochemical Industry	1
Electrochimist and Metallurgist	3
Elektritschestwo (Rußland)	24
Elektrochemische Technik	1903
Elektrochemische Zeitschrift	9. 10.
Elektrotechnische Zeitschrift	1903
Elektrotechnischer Anzeiger	20
Engineering and Mining Journal	75
Engineering Magazin and intern. Rev.	25. 26
Feildens Magazin	8
Gazetta chimica italiana	32. 33
Genie civile	42. 43. 44
Göttinger Nachrichten der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften	1903
Industrie Electrochimique	7
Journal de chemie physique	1
Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft	34. 35
Journal für praktische Chemie	67. 68
Journal Instit. Electr. Engeneer	32
Journal of physical Chemistry	6. 7
Journal of sciences (Silliman)	15
Journal of the american Chemical Society	25
Journal of the Chemical Society (London)	82
Journal of the Franklin Institut	155. 156
Journal of the Society of Chemical Industry	22
Liebigs Annalen. siehe Annalen der Chemie.	
L'industria chimica	5
L'industrie électro-chimique	7
Mois scientifique et industriel	5. 6
Monatshefte für Chemie	23. 24
Moniteur scientifique	(4) 17
Österreichische Chemiker-Zeitung	6
Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	51
Philosophical Magazine	5
Physikalische Zeitschrift	3. 4
Proceedings of the Chemical Society (London)	19
Proceedings of the Royal Society	71. 72
Recueil des travaux chimique de Pays-Bas	21. 22
Revue général de Chim. pure et appl.	6
Revue général des sciences pures et appl.	14
Revue technique	24
Science abstracts	6
Sitzungsberichte der k. k. preuß. Akademie d. Wissenschaft in Berlin	1903
Technol. Quaterly	16
Transactions of the American electrochemical society	3. 4.
Zeitschrift für analytische Chemie	42
„ „ angewandte Chemie	16
„ „ anorganische Chemie	33—37
„ „ Elektrochemie	9
„ „ Instrumentenkunde	24
„ des österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins	55
„ für physikalische Chemie	42—46
„ „ physikalischen und chemischen Unterricht	16
„ „ physiologische Chemie	37—39

Autoren-Register.

(Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf Patentnachrichten, für S. 838—847 auf Bücher- und Zeitschriftenschau ohne besprechenden Text.)

Sach-Register.

(Die chemischen Verbindungen sind unter dem Namen des positiven Teiles zu suchen, z. B. Natriumchlorid, nicht Kochsalz oder Chlornatrium, Alkalichlorid und nicht Chloralkali usw. Ausgenommen sind sehr gebräuchliche Worte wie Salzsäure usw.)

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.



